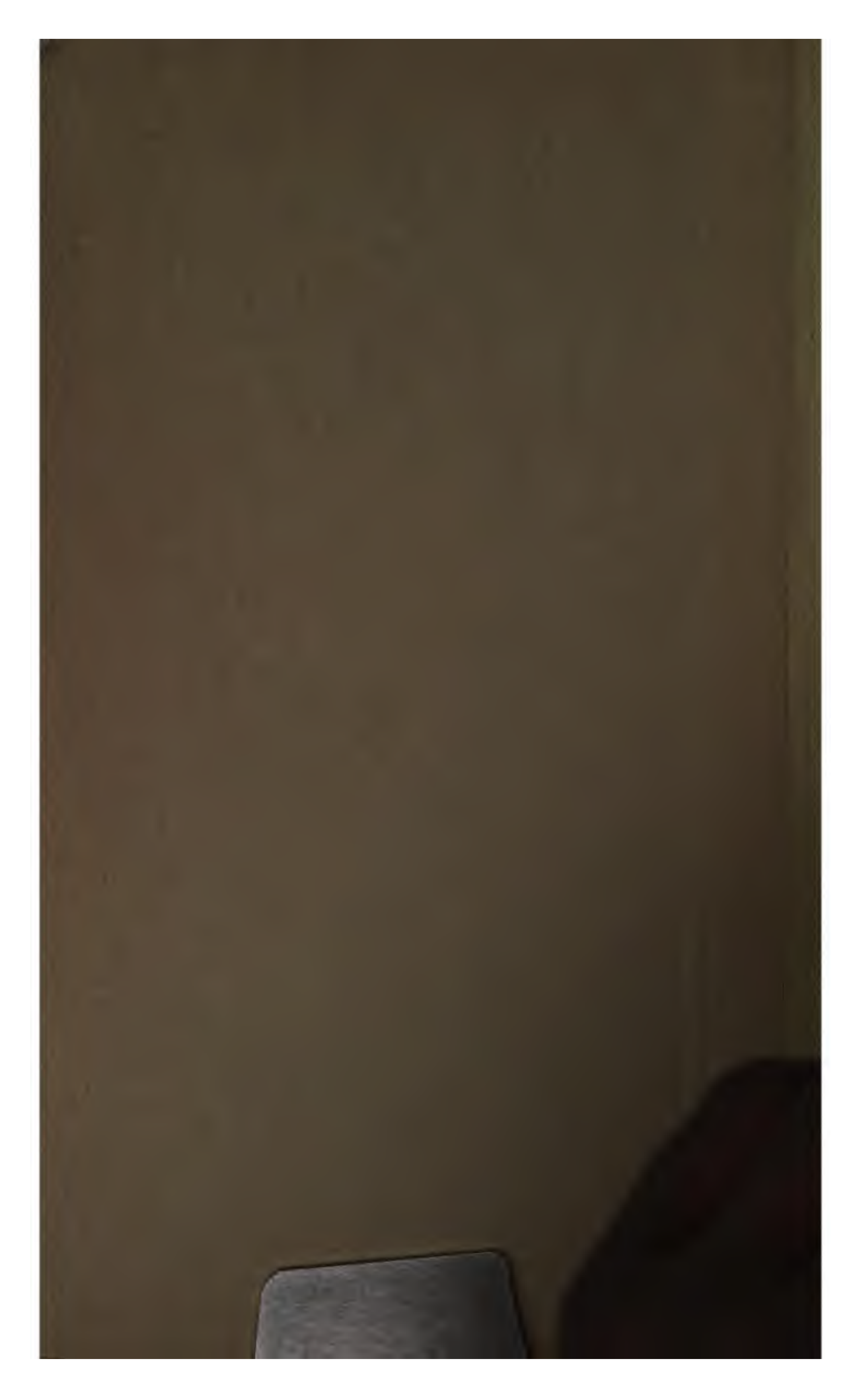
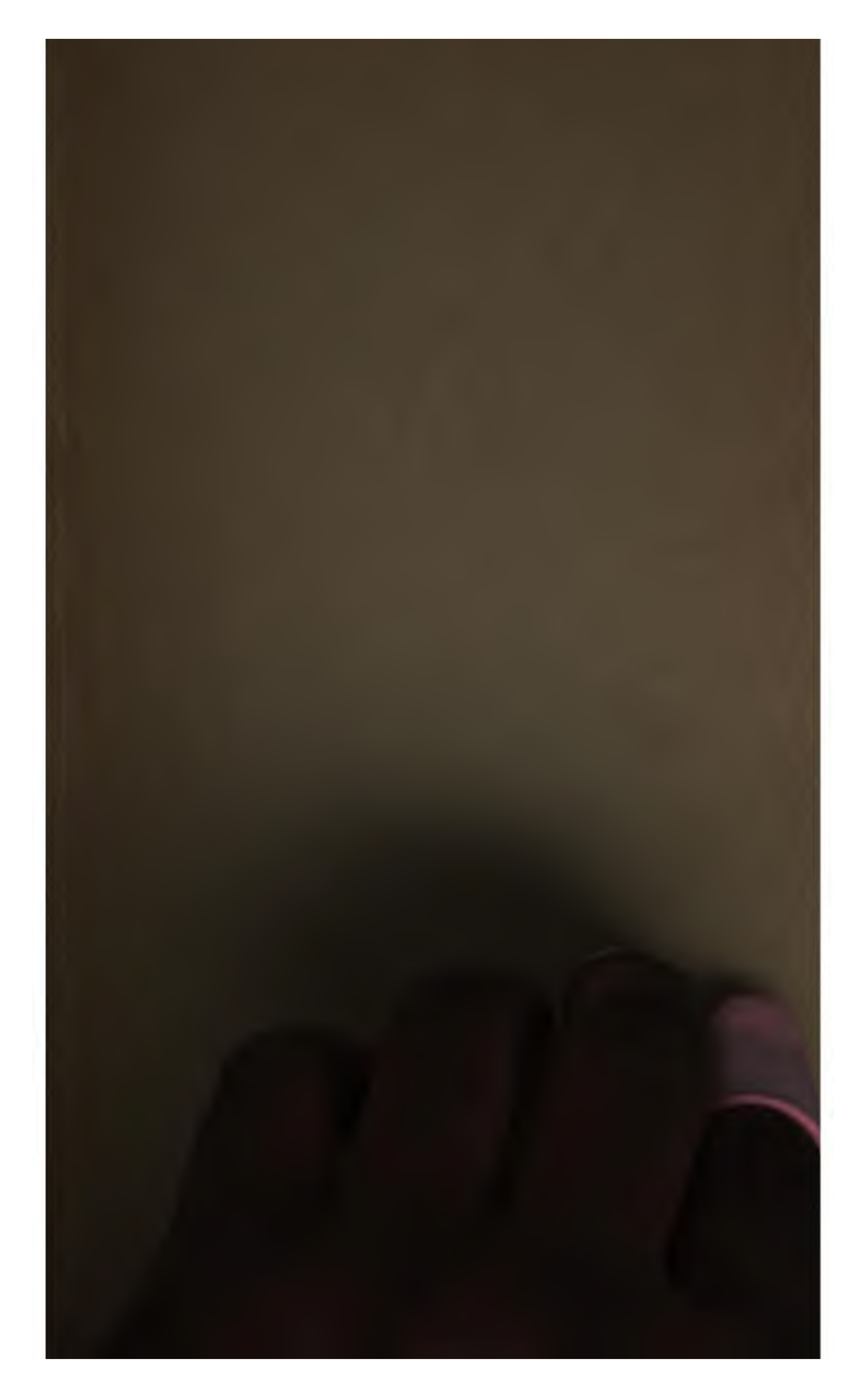








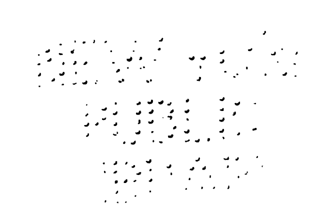
VORLESUNGEN ÜBER

CHEMISCHE ATOMISTIK

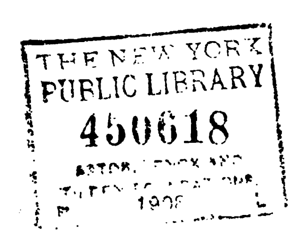
VON

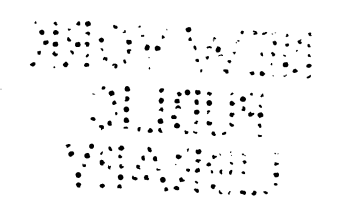
DR. F. WILLY HINRICHSEN
PRIVATDOZENT AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU CHARLOTTENBURG
STÄNDIGER MITARBEITER AM KGL. MATERIALPRÜFUNGSAMTE ZU GROSZ-LICHTERFELDE

MIT 7 ABBILDUNGEN IM TEXT UND AUF EINER TAFEL



LEIPZIG UND BERLIN
DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER
1908


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
450618



MEINER LIEBEN FRAU

ÄNNE HINRICHSEN

GEB. VON GIZYCKI

ZUM DANK FÜR REGE MITARBEIT

Vorwort.

Die folgenden Vorlesungen über „Chemische Atomistik“, welche eine Erweiterung und Ergänzung des unter gleichem Titel in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften veröffentlichten Kapitels[1]) sowie meiner Abhandlung „Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre“[2]) bilden, sind an den Technischen Hochschulen zu Aachen und zu Charlottenburg vor einer nicht nur aus Fachchemikern bestehenden Hörerschaft gehalten worden. In erster Linie für Studierende der Chemie und der verwandten Fächer bestimmt, sollen sie doch auch dazu dienen, Nichtchemikern oder solchen Fachgenossen, die infolge ihres Berufes (Lehrer, Betriebschemiker usw.) nicht Gelegenheit finden, fortlaufend der Entwicklung unserer Wissenschaft zu folgen, einen kurzen, leichtfaßlichen Überblick über die neueren Errungenschaften der Chemie zu geben.

Für diesen Zweck erschien bei knappster Zusammenfassung die geschichtliche Darstellungsweise besonders geeignet, da das Verständnis wissenschaftlicher Anschauungen durch die Kenntnis ihrer Entstehung und Entwicklung in hohem Grade erleichtert wird.

Daß auch die Beziehungen zwischen Philosophie und Naturwissenschaft, wenn auch nur in knappstem Rahmen, in den Kreis der Betrachtungen gezogen wurden, hat seinen Grund nicht zum wenigsten darin, daß im allgemeinen der Studierende der Naturwissenschaft, zumal an Technischen Hochschulen, selten in der Lage ist, sich mit philosophischen Fragen zu be-

1) Band V, 1. Abt., Heft 3, Leipzig bei Teubner, 1906.

2) Stuttgart bei Enke 1902.

schäftigen. Naturgemäß konnte es sich in den betreffenden Kapiteln wie überhaupt in diesen Vorlesungen nur darum handeln, Anregungen zu geben.

Bei allen Literaturangaben ist nach Möglichkeit auf die Originalarbeiten zurückgegriffen worden. Wo zusammenfassende Werke benutzt werden mußten, ist dies in den Fußnoten stets besonders erwähnt.

Zum Schlusse möchte ich nicht verfehlen, dem Verlage von B. G. Teubner für sein stets bewiesenes freundliches Entgegenkommen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Noordwijk a/Z., den 1. Juli 1908.
Holland.

F. W. Hinrichsen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Erste Vorlesung: Erkenntnistheoretische Grundlagen der Naturwissenschaft 1

Naturphilosophie. — Logik und Erkenntnistheorie. — Naturgesetz. — Mathematische Formulierung. — Kant und die Chemie.

Zweite Vorlesung: Geschichte der Atomistik vor Dalton 8

Altertum. — Mittelalter. — Boyle. — Lavoisier. — Gesetz der Unzerstörbarkeit des Stoffes. — Richters stöchiometrische Untersuchungen. — Berthollet und Proust. — Gesetz der konstanten Gewichtsverhältnisse.

Dritte Vorlesung: Ausbau der Atomtheorie durch Dalton, Gay-Lussac und Avogadro 24

Gesetz der multipeln Proportionen. — Berechnung der relativen Atomgewichte durch Dalton. — Gay-Lussacs gasvolumetrische Messungen. — Avogadros Hypothese. — Ermittlung des Molekulargewichtes aus der Dampfdichte.

Vierte Vorlesung: Berzelius 33

Atomgewichtsbestimmungen. — Gesetze der Atomwärme und des Isomorphismus. — Chemische Nomenklatur. — Elektrochemische Theorie der Verbindungen. — Dualistische Auffassung.

Fünfte Vorlesung: Entwicklung der organischen Chemie . . . 45

Auffindung isomerer Körper. — Typentheorie. — Unitäre Auffassung. — Valenzlehre. — Konstitutionsformeln. — Maximalvalenz. — Einfluß äußerer Umstände auf die Wertigkeit. — Molekülverbindungen. — Werners Koordinationszahl.

Sechste Vorlesung: Das periodische System der chemischen Elemente 66

Die Proutsche Hypothese. — Triadenregel. — Pettenkofer. — Periodische Anordnung Mendelejeffs, Lothar Meyers und Newlands'. — Voraussage neuer Grundstoffe. — Einordnung neu entdeckter Elemente in das System. — Der Sauerstoff als Atomgewichtseinheit — Zahlenmäßige Beziehungen zwischen den Atomgewichten. — Abhängigkeit der Eigenschaften eines Elementes von seiner Stellung im periodischen System: Wertigkeit, Atomvolumen.

Siebente Vorlesung: Entwicklung der Stereochemie 88

Optisch aktive Verbindungen. — Hemiëdrie. — Pasteurs Untersuchungen über die Weinsäuren. — Molekulare Asymmetrie. — Einführung räumlicher Vorstellungen durch van't Hoff und Le Bel. — Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

Seite

Achte Vorlesung: Weitere Entwicklung der organischen Chemie. 103
Ungesättige Verbindungen. — Theorie der Doppelbindung. — Geometrische Isomerie. — Baeyers Spannungstheorie. — Konjugierte Doppelbindungen. — Thieles Theorie der Partialvalenzen. — Gründe gegen diese Auffassung. — Einfluß elektrochemischer und kinetischer Beziehungen auf das Verhalten ungesättigter organischer Stoffe.

Neunte Vorlesung: Theorie der Lösungen. Lehre vom osmotischen Drucke 118
Diffusion gelöster Stoffe. — Osmotischer Druck. — Messung des osmotischen Druckes mittelst halbdurchlässiger Wände. — Physiologische Wirkungen des osmotischen Druckes. — Giltigkeit der Gasgesetze für gelöste Stoffe. — Pfeffers osmotische Messungen. — Übertragung der Avogadroschen Hypothese auf Lösungen. — Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe mittelst des osmotischen Druckes, der Dampfspannungsverminderung, der Siedepunktserhöhung und der Schmelzpunktserniedrigung. — Anomalie wässeriger Lösungen

Zehnte Vorlesung: Jonentheorie. 143
Vorgänge bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen. — Annahme freier Jonen. — Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Leitfähigkeit durch Arrhenius. — Erklärung der osmotischen Anomalien wässeriger Lösungen durch die Jonentheorie. — Übereinstimmung der elektrischen und osmotischen Werte des Dissoziationsgrades. — Faradaysches Gesetz. — Ableitung der Elektronentheorie. — Elektroaffinität. — Lösungstension. — Abeggs Theorie der Valenz.

Elfte Vorlesung: Anwendungen der Elektronentheorie 158
Natur der Kathodenstrahlen. — Verhalten gegen ein magnetisches Feld. — Verhältnis von Ladung zu Masse. — Zeemann-Effekt. — Berechnung der Masse der Elektronen. — Röntgen-Strahlen. — Becquerel-Strahlen.

Zwölfte Vorlesung: Radioaktivität. 170
Auffindung radioaktiver Stoffe durch Frau Curie. — Strahlungsvermögen. — Chemische, physikalische und physiologische Wirkungen. — Theorie der Radioaktivität. — Rutherfords Hypothese vom Atomzerfall. — Umwandlung der Elemente. — Die Elektronen als Urmaterie. — Elektrische Struktur des Atomes. — Absolute Größe der Atome.

Dreizehnte Vorlesung: Bedeutung der Atomistik für die Erkenntnistheorie 189
Die Frage des Urstoffes. — Materialismus und Energetik. — Standpunkt der Erkenntnistheorie. — Selbstbewußtsein.

Erste Vorlesung.

Meine Herren!

Wir leben heute in einer Zeit, welche in besonders hohem Maße alle Zeichen der Übergangsperiode an sich trägt. Überall gährt es. Wohin wir auch unsere Blicke richten, auf allen Gebieten der Wissenschaft, der Kunst, des sozialen Lebens, finden wir eine Umwertung aller Werte. Was gestern noch herrschte, wird heute in den Staub gezogen, was gestern noch unbekannt und unbeachtet bei Seite stand, wird heute auf den Thron gehoben.

Aber nach einem alten Grundsatze der Naturwissenschaft erzeugt jede Wirkung eine gleich starke Gegenwirkung. Und in der Tat finden wir auf der anderen Seite heutzutage ebenfalls besonders stark ausgeprägt das Suchen nach einem festen Standpunkte, das Ringen nach einer Weltanschauung, die es uns ermöglichen soll, inmitten des verwirrenden Chaos, das uns umgibt, Herr unserer selbst zu bleiben. Diese neue Weltanschauung erwarten viele von der Naturwissenschaft. Sie, der so vieles möglich gewesen ist, die es verstand, das Dunkel der Nacht in Tageshelle zu wandeln, der es gelang, den Lauf und die chemische Zusammensetzung der entferntesten Gestirne zu ermitteln, das geschriebene wie das gesprochene Wort, ja sogar das gezeichnete Bild auf beliebige Entfernungen zu übertragen, sie soll nun auch imstande sein, das letzte Rätsel zu lösen, das Wesen und den Sinn alles Seins überhaupt aufzuklären.

Und so entstand denn in den letzten Jahrzehnten des verflossenen Jahrhunderts eine neue Naturphilosophie, die in Männern wie Mach, Ostwald, Haeckel, Bunge, Boelsche u. a. ihre Vertreter und in einem immer reiferen Verständnis für



heute eine Philosophie denkbar ist, die auf die Errungenschaften der neueren Naturwissenschaften überhaupt keine Rücksicht nimmt, ebensowenig kann auch die Naturwissenschaft ohne Philosophie auskommen. Wir müssen uns doch erst über die Denkgesetze klar sein, die unser geistiges Leben beherrschen, bevor wir sie anwenden können. Wie Helmholtz in der Einleitung zu seinen Vorlesungen über theoretische Physik[1]) ausführt, besteht die Aufgabe der Naturwissenschaft darin, „die Naturerscheinungen zu begreifen. Begreifen aber heißt: Begriffe bilden.“ Damit befinden wir uns aber schon mitten im Gebiete der Philosophie.

Die Lehre von den Begriffen fand in der Philosophie des klassischen Altertums ihre höchste Ausbildung in der Logik des Aristoteles. Sie beschäftigt sich mit den Begriffen, soweit sie in Form von Worten vorliegen. Indem man Worte zu Sätzen zusammenstellt — im einfachsten Falle durch Verbindung von Subjekt und Prädikat —, gelangt man zu Urteilen. Mehrere solcher Urteile werden zu Schlüssen verwertet. Eine der Hauptaufgaben der Logik ist es, zu zeigen wie man richtige Schlußfolgerungen aufstellt und Trugschlüsse vermeidet.

Sieht man jedoch näher zu, so zeigt sich, daß mit einem solchen logischen Schlusse keine neue Erkenntnis gewonnen ist. Die Logik lehrt gar nicht etwa, wie man zu neuen Begriffen gelangt, sondern nur, wie man die bereits gegebenen in grammatisch richtiger Weise mit einander verknüpft. Sie stellt nicht die Lehre des Denkens, sondern nur die des richtigen Sprechens dar. In der Tat sagt der Name „Logik“ ja auch nichts weiter aus. Denn Logik kommt von dem griechischen λόγος. λόγος aber leitet sich ab von λέγειν = sprechen.

In gewissem Gegensatze zu der alten Logik steht nun die neuere Erkenntnistheorie. Sie wendet zwar die Grundsätze und Folgerungen der Logik an, begnügt sich aber nicht mit den

---

1) Vorlesungen, herausgegeben von A. König und C. Runge. Bd. I, 1. S. 7. Leipzig bei Barth 1903.

von vornherein gegebenen Sätzen, sondern sucht zu ermitteln, wie sie entstanden sind, und wie man zu neuen gelangen kann. Den Ausgangspunkt bildet der Satz des Descartes: cogito, ergo sum. Von vornherein gegeben ist das Selbstbewußtsein. Alles, was wir erfahren können, sind nur die Zustände unseres eigenen Geistes. Mit fortschreitender Entwicklung lernen wir zunächst zwischen äußeren und inneren Erlebnissen unterscheiden, von denen die ersteren von unserem Willen unabhängig sind. Wir lernen außer dem Ich noch eine Außenwelt kennen.

Mit der Zeit sammeln wir weitere Erfahrungen. Um diese für die Zukunft verwerten zu können — und gerade von der Fähigkeit, dies zu tun, hängt die Gestaltung unseres Lebens im wesentlichen ab —, sind wir gezwungen, unsere Erfahrungen zu verallgemeinern, indem wir uns nur der gleichartigen Merkmale erinnern, von den ungleichartigen absehen. So gelangen wir — durch Abstraktion — zum Begriff. Beispielsweise bilden wir die Begriffe „Tag“ und „Nacht“, indem wir nur den periodischen Wechsel zwischen hell und dunkel in Betracht ziehen, von allen Unterschieden z. B. der einzelnen Tage in bezug auf Länge, Witterung usw. aber absehen. Betrachten wir die Naturwissenschaften, so erhalten wir durch immer weitergehende begriffliche Verallgemeinerung schließlich für die beschreibenden Naturwissenschaften, die sogenannten naturgeschichtlichen Disziplinen Mineralogie, Botanik, Zoologie den Begriff der Gattung, für die exakten Wissenschaften Physik und Chemie, bei denen es sich nicht um Gruppierung von bestehenden Arten, sondern um die Erforschung von Vorgängen handelt, das Naturgesetz.

Jede derartige begriffliche Verallgemeinerung ist nun aber nichts als eine neue Umschreibung, oder, wie Kirchhoff definiert: „eine Naturerscheinung erklären, heißt, sie auf möglichst vollständige und einfache Weise umschreiben“. Um zu einem Naturgesetze zu gelangen, müssen wir jedoch noch einen Schritt weitergehen. Wir begnügen uns nicht mit der bloßen Umschreibung, sondern suchen jede Naturerscheinung infolge des

uns innewohnenden Kausalitätsbedürfnisses als Wirkung einer bestimmten Ursache aufzufassen. So führen wir beispielsweise, um die Anziehung zweier Körper im Raume zu erklären, den Begriff der Kraft ein. Es sei schon an dieser Stelle ausdrücklich hervorgehoben, daß eine solche Annahme wie die einer gewissen Erscheinungen zugrundeliegenden Kraft einzig und allein ein Erzeugnis unseres Denkens, also rein metaphysischer Natur ist. Wir erhalten daher auf diesem Wege stets nur Bilder des wirklichen Geschehens. Da wir jedoch mit der Vorstellung solcher Bilder gleichzeitig bestimmte Eigenschaften zu verbinden pflegen und imstande sind, aus letzteren Folgerungen zu ziehen, die sich auf die ursprünglich beobachteten Erscheinungen übertragen lassen, so vermögen wir jederzeit die mehr oder weniger große Wahrscheinlichkeit der von uns verwendeten Hypothesen an der Hand der Erfahrung zu prüfen. Stimmen viele dieser Folgerungen mit den Tatsachen überein, so wird die Hypothese zur Theorie. Ihren Abschluß findet eine solche Verallgemeinerung im Naturgesetz.

Aus diesen Betrachtungen folgt von selbst, daß wir auf dem angedeuteten Wege nie zu einer absoluten Wahrheit gelangen können. Es geht uns, um ein in diesem Zusammenhange viel benutztes Bild zu gebrauchen, wie Münchhausen, der sich an seinem eigenen Zopf in die Höhe ziehen will. Wir gelangen über die Umschreibung nicht hinaus. Aber wenn wir die Wahrheit auch nicht erreichen können, so kommen wir ihr doch immer näher. Je allgemeiner gültig ein Naturgesetz ist, einer je größeren Anzahl von Anwendungen auf die verschiedenartigsten Erscheinungen es fähig und je weitgehender die Übereinstimmung zwischen den auf Grund logischer Schlüsse gezogenen Folgerungen aus dem Gesetze und den tatsächlich beobachteten Erscheinungen ist, um so größer ist auch die Wahrscheinlichkeit, daß wir uns auf dem richtigen Wege befinden.

Die weiteste Verallgemeinerung, zu der wir gelangen können, die zugleich die schärfsten logischen Ableitungen gestattet, ist die mathematische Formulierung eines Natur-

gesetzes. In diesem Sinne billigt Kant[1]) in der Einleitung zu seinen „Metaphysischen Anfangsgründen der Naturwissenschaft" nur denjenigen Zweigen der Naturwissenschaften den Rang einer wirklichen Wissenschaft zu, welche auf Mathematik beruhen. Aus eben diesem Grunde bezeichnet er auch die Chemie nicht als eigentliche Wissenschaft, sondern nur als systematische Kunst, da ihre Grundlagen und Gesetze rein erfahrungsgemäß gefunden worden seien, ihnen daher der Begriff der Notwendigkeit oder apodiktischen Gewißheit fehle.

„Solange also noch für die chemischen Wirkungen der Materien aufeinander kein Begriff ausgefunden wird, der sich konstruieren läßt, d. i. kein Gesetz der Annäherung oder Entfernung der Teile angeben läßt, nach welchen etwa in Proportion ihrer Dichtigkeiten u. dgl. ihre Bewegungen samt ihren Folgen sich im Raume a priori anschaulich machen und darstellen lassen (eine Forderung, die schwerlich jemals erfüllt werden wird), so kann Chemie nichts mehr als systematische Kunst oder Experimentallehre, niemals aber eigentliche Wissenschaft werden, weil die Prinzipien derselben bloß empirisch sind und keine Darstellung a priori in der Anschauung erlauben, folglich die Grundsätze chemischer Erscheinungen ihrer Möglichkeit nach nicht im mindesten begreiflich machen, weil sie der Anwendung der Mathematik unfähig sind."[2])

Diese Auffassung Kants war in jener Zeit durchaus berechtigt, denn in der Tat bestand die damalige Chemie vornehmlich aus einer Sammlung von Vorschriften über Darstellung und Erkennung verschiedener Stoffe. Aber schon wenige Jahre nach dem Erscheinen der erwähnten Schrift Kants wurde die erste Abhandlung von Jeremias Benjamin Richter „Über die neueren Gegenstände der Chymie"[3]) veröffentlicht, in welcher zuerst der Versuch gemacht wurde, mathematische Gesetzmäßigkeiten auch bei chemischen Vorgängen auf-

1) Erschienen 1786. Herausgegeben von J. H. von Kirchmann, Berlin 1872, S. 173.

2) a. a. O. S. 177.

3) I.—IX. Stück, Breslau u. Hirschberg, 3 Bde., 1791—1798.

zufinden. Das von Richter entdeckte Gesetz der konstanten Proportionen, welches aussagt, daß chemische Umsetzungen stets nach bestimmten Gewichtsverhältnissen vor sich gehen, sowie das bald darauf aufgefundene Gesetz der multipeln Proportionen, von dem später noch ausführlicher die Rede sein wird, bilden die Grundlagen, welche es ermöglichten, die aus dem Altertum übernommene Atomhypothese in neuer Form auf chemisches Gebiet zu übertragen und dieses hiermit der mathematischen Behandlung zugänglich zu machen.

Der Begründer dieser neuen Auffassung war John Dalton.

Zweite Vorlesung.

Die atomistische Hypothese ist auf chemischem Boden erstanden.[1]) Schon in den ältesten Zeiten hat man die Annahme gemacht, daß die Materie nicht bis in das Unendliche teilbar sei, sondern nur bis zu einer bestimmten Grenze. Jedoch sind die klassischen Anschauungen wesentlich von den heutigen chemischen Theorien verschieden. Man setzte wohl voraus, daß alle Körper aus diskreten kleinsten Teilchen zusammengesetzt wären, aber diese sollten aus einer hypothetischen indifferenten Urmaterie bestehen, welche erst durch die Aufnahme bestimmter Mengen der zuerst von Empedokles angegebenen, später von Aristoteles aufgenommenen und meist nach ihm benannten Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde die Eigenschaften eines bestimmten Stoffes erhielt. Das Feuer war wesentlich für den Zustand warm und trocken, das Wasser für kalt und feucht, die Luft vereinigte in sich die Eigenschaften warm und feucht, die Erde endlich kalt und trocken. Die Tatsache, daß allen Körpern dieselbe indifferente Urmaterie gemeinsam war, sowie der Umstand, daß die beiden letzteren Elemente des Aristoteles mit den beiden ersten je eine Eigenschaft teilten, ließ von vornherein die gegenseitige Umwandlung chemischer Substanzen als möglich erscheinen, eine Anschauung, die den Bestrebungen der gesamten Alchimie ihr charakteristisches Gepräge gab.

Auch während dieser großen Periode in der Geschichte unserer Wissenschaft blieb die alte Anschauung in vollem Maße bestehen, nur die Namen wechselten. An die Stelle der vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde traten mit Pseudo-

---

1) Vgl. auch R. Ehrenfeld, Entwicklungsgeschichte d. chem. Atomistik, Heidelberg, b. Winter 1906.

Geber Quecksilber und Schwefel, mit Pseudo-Basilius Valentinus[1]) als drittes noch das Salz, Grundstoffe, welche mit den heute so bezeichneten nur die Namen gemeinsam hatten und oft direkt als „philosophisches Quecksilber" usw. von den betreffenden chemischen Individuen unterschieden wurden. Das Quecksilber war wesentlich für metallische Eigenschaften, der Gehalt an Schwefel bestimmend für Geruch und Brennbarkeit, das Salz endlich bedingte die Löslichkeit und den Geschmack der Verbindungen.

Die Fortschritte, welche die Arbeiten der Alchimisten der Chemie brachten, waren ausschließlich qualitativer Natur. Der Mangel an tatsächlichen Kenntnissen wurde durch eine bilderreiche, geheimnisvolle Ausdrucksweise überdeckt. Von dieser geben die bekannten Verse aus Goethes Faust eine Vorstellung, in denen der von den Alchimisten häufig ausgeführte Vorgang der Darstellung von Sublimat (Quecksilberchlorid) aus rotem Quecksilberpräzipitat (Quecksilberoxyd) und Chlorammonium geschildert wird:

„Mein Vater war ein dunkler Ehrenmann,
Der über die Natur und ihre heil'gen Kreise
In Redlichkeit, jedoch auf seine Weise
Mit grillenhafter Mühe sann;
Der, in Gesellschaft von Adepten,
Sich in die schwarze Küche schloß
Und nach unendlichen Rezepten
Das Widrige zusammengoß.
Hier ward der rote Leu, ein kühner Freier,
Im lauen Bad der Lilie vermählt,
Und beide dann mit offnem Flammenfeuer
Aus einem Brautgemach ins andere gequält.
Erschien darauf mit bunten Farben
Die junge Königin im Glas,
Hier war die Arzenei, die Patienten starben.
Und niemand fragte: wer genas?"

Immerhin haben doch auch die Alchimisten durch die Beschaffung reichen empirischen Materiales wesentlich zu den späteren Fortschritten der Chemie beigetragen.

---

1) Vgl. Ehrenfeld, a. a. O. S. 115 u. 120.

Einen neuen Aufschwung der theoretischen Naturwissenschaften brachte die Renaissance, die nicht nur in rein künstlerischer Beziehung durch die Wiedererweckung der Kultur des klassischen Altertumes neue Bahnen wies. Die Sinnesfreude, die in diesem Zeitalter die Christentumsideale in den Hintergrund drängte, mußte naturgemäß auch die Freude an der Natur wieder hervorrufen. Diese Bewegung konnte nicht ohne Rückwirkung auf die Naturwissenschaft bleiben. Nur wenige Jahre nach dem Tode Donatellos, des großen Naturalisten, wurde Kopernikus geboren, der in seinem im Jahre 1543 erschienenen Werke „De revolutionibus orbium coelestium“ mit der Feststellung der Tatsache, daß die Erde sich um die Sonne drehe, den Grund zur modernen Naturwissenschaft legte.

Die Kirche freilich stand den neuen Lehren feindlich gegenüber. Giordano Bruno wurde 1600 auf dem Scheiterhaufen verbrannt, Galilei zum öffentlichen Widerruf seines Glaubens an die Wahrheit der kopernikanischen Anschauung gezwungen. Aber der Fortschritt ließ sich nicht mehr aufhalten. Es war Robert Boyle, der um jene Zeit für die Chemie in ähnlicher Weise neue Grundlagen schuf, wie sie Kopernikus für die Astronomie geschaffen hatte.

Boyle legte dem alten Begriffe des chemischen Elementes einen neuen Sinn unter. Nach seiner Auffassung sind die Elemente als die unzerlegbaren letzten Bestandteile aller Stoffe aufzufassen. Durch Vereinigung mehrerer solcher Elemente zu größeren Komplexen entstehen die Verbindungen, die er zuerst von mechanischen Gemengen und Lösungen unterscheidet. Nach seiner Korpuskulartheorie sind alle Körper aus kleinen Partikelchen zusammengesetzt, die unter dem Einflusse gegenseitiger Anziehung zu neuen Substanzen zusammenzutreten vermögen.

Durch diese Anschauungen war für die Chemie die Möglichkeit einer neuen Entwicklung gegeben. Es erscheint daher leicht verständlich, daß Boyle selbst die Bestrebungen seiner Zeitgenossen, nur in Verfolgung alchimistischer und iatrochemischer Tendenzen sich mit der Wissenschaft zu beschäftigen, deren Bestrebungen also nur darauf hinausliefen, Gold

zu machen und den Stein der Weisen zu suchen, auf das schärfste verurteilte. Er stellte vielmehr die Forderung auf, als Philosoph nur um der Erkenntnis willen chemische Versuche anzustellen und einzig und allein auf die Tatsachen des Experimentes gestützt Theorien zu bilden. Aber auch er nahm als Grundstoff seiner Korpuskeln noch dieselbe indifferente Urmaterie an wie seine Vorgänger.

Die mechanistische Auffassung der chemischen Erscheinungen, welcher Boyle durch seine Korpuskulartheorie erheblichen Vorschub geleistet hatte, gewann noch mehr an Boden, als in Frankreich zur gleichen Zeit Lemery die Ansichten Boyles weiter ausbaute. Bemerkenswert ist die Auffassung Lemerys von dem Vorgange der Auflösung von Metallen in Säuren. Z. B. wird die Tatsache, daß Gold in Königswasser gelöst bleibt, durch die Annahme erklärt, daß die Königswasserteilchen mit Spitzen versehen sind, welche in entsprechende Ösen der Goldteilchen hineingreifen und letztere dadurch schwimmend erhalten. Beim Hinzufügen von Weinsteinöl (kohlensaurem Kali) braust die Flüssigkeit auf. Hierdurch brechen die Spitzen ab, die Königswasserteilchen vermögen die Goldteilchen nicht mehr zu tragen, diese fallen daher zu Boden. Wohl aber sind die Spitzen der Säure noch scharf genug, um das Alkali schwimmend, d. h. gelöst zu erhalten. Die Wirkung des Alkalis stellt sich mithin als „Abstumpfung“ dar. Dieser Ausdruck hat sich bekanntlich bis auf die heutige Zeit für den gleichen Vorgang erhalten, trotzdem die zugrundeliegende mechanistische Auffassung Lemerys längst verlassen ist.

Wenn auch auf diese Weise die mechanistischen Anschauungen Boyles schnell weite Verbreitung fanden, blieben andererseits seine Ansichten über die Natur der chemischen Elemente bei den meisten seiner Zeitgenossen unbekannt. Im Gegenteil, die alte Lehre von den drei alchimistischen Elementen fand weitere Fortbildung, indem noch zwei neue Elemente hinzukamen, welche dem Wasser und der Erde des Empedokles entsprachen.

In Deutschland führte diese Weiterbildung der alten An-

schauungen über zu der Phlogistontheorie Stahls. Nach dieser Auffassung war die Brennbarkeit eines Stoffes durch seinen Gehalt an Feuermaterie oder Phlogiston, welches demnach das alte Element Schwefel in neuer Form darstellte, bedingt. Mit Hilfe dieser Annahme gelang es Stahl, die damals bekannten Tatsachen der qualitativen Chemie in folgerichtiger Weise zu erklären. Z. B. wurde die Gewinnung eines Metalles aus einem Metallkalke (Oxyd) und Kohle in folgender Weise gedeutet: Das Metall besteht aus Metallkalk und Phlogiston. Letzteres wird beim Erhitzen des Metalles abgegeben und der Metallkalk bleibt zurück. Fügt man nun einen phlogistonreichen Stoff, z. B. Kohle, welche wegen ihrer großen Brennbarkeit fast aus reinem Phlogiston bestehen mußte, zu dem Metallkalke hinzu, so vermochte dieser wieder Phlogiston aufzunehmen und das ursprüngliche Metall zurückzubilden. In ähnlicher Weise wurde der elementare Schwefel als Verbinduug von Schwefelsäure und Phlogiston aufgefaßt.

Diese sinnreiche Theorie, welche den Höhepunkt der Entwicklung der alten Elementarlehre bedeutet, mußte fallen, sobald nicht nur die qualitative, sondern auch die quantitative Seite der Erscheinungen in Betracht gezogen wurde. Das große Verdienst, die Wage in die chemische Forschung eingeführt zu haben, kommt Lavoisier[1]) zu. Er machte mit diesem Hilfsmittel die Beobachtung, daß Kohle, Schwefel und Phosphor bei der Verbrennung sich unter Gewichtsvermehrung in andere Stoffe umwandeln. Die Verbrennung geht in dem kurze Zeit vorher gleichzeitig von Scheele und Priestley entdeckten Sauerstoffe noch besser vor sich als in der Luft. Da letztere, wie damals bereits seit den Untersuchungen von Cavendish bekannt, ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff darstellt, zieht Lavoisier zuerst aus den erwähnten Beobachtungen den richtigen Schluß, daß die Verbrennung in einer Vereinigung des brennbaren Körpers mit Sauerstoff bestehe. Bei jedem derartigen Vorgang entwickelt sich Wärme

1) Oeuvres, 4 vol., 1864—1868.

und Licht. Die Nichtmetalle wandeln sich hierbei in Säuren, die Metalle in Metallkalke um.

Aber die Anwendung der Wage führt sogleich noch einen bedeutsamen Schritt weiter. Indem Lavoisier eine solche „Verbrennung“, die Vereinigung von Zinn und Sauerstoff, im geschlossenen Gefäße vor sich gehen ließ und das Gefäß vor und nach der chemischen Umsetzung wog, fand er, daß das Gewicht unverändert geblieben war. Auf Grund dieser Beobachtungen konnte er nunmehr im Jahre 1777 seine Anschauungen über das Wesen der Verbrennung zusammenstellen. Besonders bemerkenswert erscheint hierbei der Leitsatz, daß die Gewichtszunahme des verbrannten Körpers gleich der Gewichtsabnahme der Luft ist.

In diesem Satze ist derjenige Grundgedanke ausgesprochen, welcher bis auf die heutige Zeit für die Chemie von maßgebendster Bedeutung geblieben ist, nämlich der Gedanke von der Unzerstörbarkeit des Stoffes.

„Bei allen chemischen Reaktionen wird nur die Form der Materie geändert, ihre Menge bleibt konstant; man kann deshalb die angewandten Substanzen und die erhaltenen Produkte in eine algebraische Gleichung bringen, aus der, wenn ein Glied derselben unbekannt ist, dieses sich berechnen läßt.“

Hier ist zum ersten Male das Grundgesetz ausgesprochen, welches der chemischen Forschung die späterhin so fruchtbringende mathematische Unterlage gab. Bis auf den heutigen Tag muß das Gesetz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes als das am besten bewiesene gelten. Denn auch die in den letzten Jahrzehnten angestellten genauesten Messungen Landolts[1]) haben nur die Richtigkeit des genannten Satzes erweisen können.

Um festzustellen, bis zu welcher Grenze der Genauigkeit die Gewichtskonstanz bei chemischen Umsetzungen der experimentellen Prüfung zugänglich sei, bestimmte Landolt das Gewicht zweier miteinander reagierender Stoffe vor und nach er-

1) Sitzber. d. kgl. Akad. d. Wissensch. Berlin, 1893, S. 301; 1906, S. 266; 1908, S. 354.

folgter Einwirkung. Die Wägungen wurden mit allen Hilfsmitteln durchgeführt, deren die moderne Präzisionsmechanik und chemische Forschung mächtig ist. Die reagierenden Stoffe befanden sich zunächst getrennt in den beiden Schenkeln von zweischenkligen Gefäßen aus Glas oder Quarz. Nach dem Einfüllen der Stoffe wurde das Gefäß zugeschmolzen und gewogen. Ein zweites in gleicher Weise beschicktes Gefäß diente als Tara auf der anderen Seite der Wage. Die Gefäße waren so gewählt, daß die Gewichtsunterschiede zwischen beiden möglichst klein waren. Die Ablesung der Schwingungen der Wage erfolgte durch ein Fernrohr auf etwa 2—3 m Entfernung, und zwar ragte das Fernrohr durch einen Spalt eines großen metallbekleideten Asbestschirmes, welcher dazu diente, etwaige Wärmeströmungen, die in dem Raume von dem Beobachter ausgehen und die Wage treffen konnten, auszuschalten. Von dieser Stelle des Beobachters aus, also etwa 2—3 m von der Wage entfernt, war es außerdem möglich, mittels geeigneter Hebelvorrichtungen sowohl Gewichte aufzulegen und abzunehmen, wie auch mechanisch Last und Gewicht zu vertauschen, um einer etwaigen Ungleicharmigkeit der Wage Rechnung zu tragen. Besonderes Augenmerk war auf die Wärmeregelung des Raumes zu richten, da ungleiche Erwärmungen der beiden Seiten der Wage selbst bei sehr geringen Beträgen doch von merklichem Einfluß auf das Versuchsergebnis sein konnten.

Die Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Nach dem Füllen und Zuschmelzen wurde der Gewichtsunterschied der beiden Vergleichsgefäße mit möglichster Genauigkeit ermittelt. Die Wägefehler betrugen bei einer beiderseitigen Belastung von je etwa 600 g im Mittel 0,03 mg, also nur etwa den 20000000. Teil. Nach erfolgter Wägung wurde das eine der beiden Gefäße herausgenommen und der Inhalt der beiden Schenkel durch Umschütteln vermischt. Da chemische Umsetzungen zumeist mit Wärmetönungen (Wärmeentwicklung oder -verbrauch, also Temperatursteigerung oder -erniedrigung) verknüpft sind, mußten die Gefäße nach erfolgter Reaktion solange liegen bleiben, bis sie wieder die Temperatur des Raumes

angenommen hatten. Hierauf wurde von neuem die Gewichtsdifferenz desjenigen Gefäßes, in welchem die Einwirkung stattgefunden hatte, gegen das unveränderte Vergleichungsgefäß ermittelt und danach auch in letzterem durch Umschütteln die Umsetzung bewirkt. Nach genügender Zeit wurde sodann von neuem die Gewichtsdifferenz festgestellt, nachdem nunmehr in beiden Gefäßen die Reaktion erfolgt war.

Um die Empfindlichkeit der Wage zu kontrollieren, wurde zwischen den einzelnen Messungen stets der etwa 5 mg betragende Unterschied zwischen zwei Platingewichten von etwa 600 g genau von neuem bestimmt. Die Übereinstimmung dieser Wägungen, die sich meist bis auf die Tausendstel Milligramme erstreckte, erwies, daß die Wage selbst in der Zwischenzeit keine Änderungen erfahren hatte. Ferner wurden, um die Größe der Versuchsfehler schätzen zu können, zwischendurch Wägungen mit Gefäßen ausgeführt, deren Schenkel mit zwei Stoffen beschickt waren, welche, wie etwa Quecksilber und Wasser, chemisch nicht aufeinander einwirken. Auch in diesen Fällen wurden sämtliche Handhabungen wie sonst ausgeführt (Herausnehmen der Gefäße, Umschütteln usw.), worauf die Bestimmung zu Ende geführt wurde.

Unter Berücksichtigung sämtlicher Fehlerquellen stellte sich heraus, daß in der Tat bei einigen Umsetzungen anscheinend Gewichtsveränderungen, meistens Abnahmen, zu beobachten waren, welche die Versuchsfehler recht erheblich überschritten.

In jüngster Zeit ist es jedoch Landolt gelungen, auch für diese Gewichtsabnahmen, welche ihrem absoluten Betrage nach etwa 0,15—0,2 mg bei 600 g Belastung ausmachten, eine Erklärung zu finden. Es ließ sich nämlich nachweisen, daß in den fraglichen Fällen infolge der bei der Reaktion frei werdenden Wärme eine geringe Ausdehnung des Gefäßes eintritt, die nur äußerst langsam auch nach erfolgter Abkühlung auf den ursprünglichen Wert zurückgeht. Eine derartige Ausdehnung kommt bei der Wägung als scheinbare Gewichtsabnahme zum Ausdruck.

Durch die klassischen, überaus schwierigen Versuche Landolts — die Wägungen mußten häufig des Nachts ausgeführt werden, um Erschütterungen der Wage infolge des Verkehrs auf der Straße usw. nach Möglichkeit auszuschließen — ist mithin erwiesen, daß das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes bis zu den äußersten Grenzen der zurzeit erreichbaren Genauigkeit experimenteller Messungen als richtig anerkannt werden muß.

Wenn auch Lavoisier das Gesetz der Erhaltung des Stoffes in dieser Form selbst noch nicht scharf ausgesprochen hat, so schuf er doch durch den Nachweis, daß die Summe der Gewichte zweier reagierender Stoffe vor und nach der Umsetzung konstant bleibt, die erste Unterlage für eine mathematische Behandlung der Chemie. Kurze Zeit später wurden die quantitativen Messungen chemischer Vorgänge von Jeremias Benjamin Richter[1]) aufgenommen, dem Vater der chemischen Stöchiometrie.

In dem „Vorbericht" seines Hauptwerkes „Über die neueren Gegenstände der Chymie vorzüglich das ohnlängst entdeckte Halbmetall Uranium" vom Jahre 1791 heißt es[2]):

„Da ich die Hoffnung noch nicht aufgebe, daß derjenige Theil der Chymie, der die Verwandtschaften und quantitativen Verhältnisse der Elemente in sich schließt, mit der Zeit ein Theil der angewandten Mathematik werden könne, so glaubte ich die Erlaubniß zu haben, die Mathematik an ein paar Orten und besonders da, wo angenommene unrichtige Hypothesen einen nachtheiligen Einfluß auf die Richtigkeit des chymischen Systemes haben können, so anzuwenden, daß auch bey einem Laien der höheren Mathematik der vorgehabte Zweck erreicht würde."

Hier wird also zum ersten Male klar der Versuch gemacht, die Chemie zu einem Teile der angewandten Mathematik auszubilden, d. h. sie zu einer Wissenschaft im Sinne Kants zu gestalten.

Bei seinen Experimentaluntersuchungen geht Richter von

1) Vgl. S. 6.
2) a. a. O., S. VI.

der Beobachtung aus, daß beim Vermischen der Lösungen zweier neutral reagierender Salze, auch wenn chemische Umsetzung zwischen ihnen eintritt, die Neutralität der Lösung doch erhalten bleibt. Gießt man z. B. eine Lösung von Chlorkalium mit einer solchen von salpetersaurem Natrium zusammen, so findet zum mindesten teilweise Umwandlung in Chlornatrium und salpetersaures Kalium statt, welch letzteres unter geeigneten Bedingungen aus der Lösung auszukristallisieren vermag. Trotzdem bleibt die Lösung neutral. Aus dieser Tatsache läßt sich nun der Schluß ziehen, daß dieselbe Menge c der Salpetersäure, welche imstande ist, eine bestimmte Menge a der Natronlauge zu neutralisieren und mit ihr neutral reagierendes salpetersaures Natrium zu bilden, auch eine bestimmte Menge b von Kalilauge unter Bildung von neutralreagierendem salpetersaurem Kalium abzusättigen vermag. Ebenso muß aber auch die im Chlornatrium enthaltene, einer bestimmten Menge a der Natronlauge entsprechende Menge d der Salzsäure gerade fähig sein, b Gewichtsteile der Kalilauge unter Bildung von neutralreagierendem Chlorkalium abzusättigen. Mit anderen Worten: Säure und Base verbinden sich zu neutralem Salz in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen (Gesetz der konstanten chemischen Proportionen).

Richter selbst drückt diesen „Lehrsatz, die quantitative chymische Ordnung betreffend" in seiner mathematisch-alchimistischen Art folgendermaßen aus[1]:

„Wenn P die Masse eines determinierenden Elementes, wo die Massen seiner determinierenden Elemente a, b, c, d, e usw. sind, Q aber die Masse eines anderen determinierenden Elementes ist, wo die Massen seiner determinierten Elemente $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ usw. sind, doch so, daß jederzeit a und α, b und β, c und γ, d und δ, e und ε, einerlei Element bezeichnen, und sich die neutralen Massen $P + a$ und $Q + \beta$, $P + a$ und $Q + \gamma$, $P + c$ und $Q + \alpha$ usw. so durch die doppelte Verwandtschaft zerlegen, daß die daraus entstandenen Produkte

1) a. a. O., Bd. 2, IV. Stück, S. 67, 1795.

wiederum neutral sind, so haben die Massen *a*, *b*, *c*, *d*, *e* usw. eben das quantitative Verhältnis untereinander als die Massen *α*, *β*, *γ*, *δ*, *ε* usw. oder umgekehrt.“

Unter determinierendem bzw. determiniertem Elemente ist Base bzw. Säure zu verstehen.

Indem Richter die relativen Mengen von Säure und Base bestimmte, welche zur Neutralisation erforderlich sind, gelangte er zu der „Massenreihe“ der Säuren und Basen. Auf diese Weise ergab sich für die Neutralisation von Tonerde, Magnesia, Kalk und Baryt mit Schwefelsäure die folgende Beziehung:

„Wenn z. B. die Masse der Vitriolsäure 1000 ist, und die Massen der Thonerde, Magnesie, Kalcherde und Schwererde, welche mit den 1000 Theilen vitriolsaurer Masse Alaun, Bittersalz, Gips und Schwerspath darstellen, wären 526, 616, 796, 2226, so wäre die Vitriolsäure das determinierende Element, Thonerde, Magnesie usw. determinierte Elemente, die Zahlen 526, 616, 796, 2226, stelleten die Massen-Reihe vor, und jede derselben wäre ein Glied der Massenreihe.“[1])

In einem anderen Teile seiner stöchiometrischen[2]) Untersuchungen beschäftigte sich Richter mit der Ausfällung eines Metalles durch ein anderes und berechnete aus den so erhaltenen Äquivalenten die in den Oxyden enthaltenen Sauerstoffmengen.

Wie groß und unbestreitbar aber auch die Verdienste Richters um das Gesetz der konstanten Verbindungsverhältnisse sein mögen, so fanden sie doch zu seinen Lebzeiten nur wenig Beachtung und Anerkennung. Der Grund hierfür lag einmal in seiner unbeholfenen, oft schwer verständlichen Ausdrucksweise, von der vorstehend ein Beispiel gegeben wurde, andererseits darin, daß er in seinem Bestreben, die Mathematik auf chemische Vorgänge anzuwenden, mathematische Gesetzmäßigkeiten auch dort aufzufinden glaubte, wo

---

1) a. a. O., S. 66.

2) Richter selbst erdachte den Namen „Stöchiometrie“ von *στοιχεῖον*, welches ein Etwas bedeutet, was sich nicht weiter zergliedern läßt, und *μετρεῖν*, welches Größenverhältnisse finden heißt“. E. von Meyer, Geschichte der Chemie, 2. Auflage, Leipzig 1895, S. 160.

tatsächlich keine vorhanden waren. So nahm er an, daß die Massenreihe der Basen eine arithmetische, die der Säuren eine geometrische Reihe darstellte. Diese unrichtige Behauptung hielt er selbst für bedeutsamer als sein Neutralitätsgesetz, wenngleich er andererseits auch dessen Bedeutung wohl erkannte und mehrfach ausdrücklich betonte. Durch seine wiederholten vergeblichen Versuche die Annahme einfacher mathematischer Beziehungen in den Massenreihen der Säuren und Basen aufrecht zu erhalten, untergrub er selbst seinen wissenschaftlichen Ruf.

So konnte es geschehen, daß das Gesetz der bestimmten Verbindungsverhältnisse der chemischen Elemente noch nach Richters klassischen Untersuchungen erst wieder von Neuem entdeckt werden mußte. Dieses Verdienst kommt Proust[1]) zu und ist um so höher anzuschlagen, als gleichzeitig die auf entgegengesetzter Grundlage aufgebauten Anschauungen Berthollets[2]) vermöge des großen wissenschaftlichen Ansehens dieses bedeutenden Forschers die damalige Chemie beherrschten.

Im Jahre 1803 erschien das berühmte Buch von Cl. L. Berthollet „Essai de statique chimique“, in welchem zuerst die chemische Verwandtschaft nicht als konstant, sondern als je nach den Versuchsbedingungen veränderlich aufgefaßt wurde. Indem Berthollet die chemische Affinität als der Schwerkraft entsprechend betrachtete, konnte er die physikalischen Grundbegriffe auf chemische Erscheinungen übertragen. Diese Auffassung führte ihn zu dem Ergebnis, daß für die Entstehung einer Verbindung nicht nur die Affinitäten, sondern auch die Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe maßgebend wären. Als Maß für die Verwandtschaft verschiedener Körper zueinander nahm er die „chemische Masse“ an, das Produkt aus Affinität und vorhandener Menge.[3])

„Ich betrachte zuerst als gemeinsame Eigenschaft die Fähigkeit von Säuren und Basen sich gegenseitig abzusättigen,

1) J. de phys. **51** (1799), p. 173; Ann. de chim. **32** (1799), p. 26.
2) „Essai de statique chimique“, 2 vol., Paris 1803.
3) a. a O., 1803, Bd. 1, S. 15.

unabhängig von den Eigenschaften, die jedem der Stoffe für sich zukommen und die durch die besonderen Bestandteile jedes einzelnen bedingt sind.

Da diese gegenseitige Absättigung der Säuren und Basen eine unmittelbare Wirkung ihrer gegenseitigen Affinität ist, so muß sie als Maß ihrer Affinität betrachtet werden, wenn man die Mengenverhältnisse berücksichtigt, die zur Hervorbringung dieser Wirkung notwendig sind. Daraus folgt, daß die Verwandtschaft der Säuren zu den Alkalien und der Alkalien zu Säuren ihrer Sättigungskapazität proportional ist. Ich nehme daher an, daß, wenn mehrere Säuren auf eine Base einwirken, die Einwirkung der einen Säure nicht die der anderen aufhebt, indem sie eine bestimmte Verbindung bildet, sondern jede der Säuren nimmt an der Reaktion in dem Maße teil, wie es ihrem Sättigungsvermögen und der vorhandenen Menge entspricht. Ich bezeichne dieses Produkt als chemische Masse. Ich sage also, daß jede der Säuren, welche um eine Base konkurrieren, im Verhältnis ihrer Masse einwirkt, und zur Bestimmung der Massen vergleiche ich entweder die Sättigungskapazitäten aller Säuren gegen eine Base oder die aller Basen gegen eine Säure."

Mit anderen Worten: Wenn in einer Lösung gleichzeitig mehrere Säuren und eine Base sich befinden, so ist nach Berthollets Ansicht nicht die Base mit einer der vorhandenen Säuren, etwa der stärksten verbunden, sondern es bildet sich ein Gleichgewichtszustand heraus, an dem sämtliche Säuren im Verhältnis ihrer chemischen Massen sich beteiligen, wobei also nicht nur das Sättigungsvermögen, sondern auch die Menge jeder einzelnen Säure, sowie die äußeren Versuchsbedingungen, Temperatur usw., eine maßgebende Rolle spielen.

Mit dem Begriffe des chemischen Gleichgewichtes steht der der Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen in enger Beziehung. Betrachten wir beispielsweise die doppelte Umsetzung zwischen zwei Salzen. Die Frage, welche Verbindungen aus den in einer Lösung vorhandenen Bestandteilen erhalten werden können, hängt im wesentlichen von der Löslichkeit der

möglichen Salze und, da die Löslichkeit sich mit der Temperatur ändert, von letzterer ab. Sind etwa in einer Lösung die Bestandteile Natrium, Magnesium, Salzsäure und Schwefelsäure vorhanden, so scheidet sich bei niedriger Temperatur, etwa 0°, schwefelsaures Natrium ab, während Chlormagnesium in Lösung bleibt; bei höherer Temperatur dagegen tritt der umgekehrte Vorgang ein, indem sich Chlornatrium und schwefelsaures Magnesium bilden. Bei mittleren Temperaturen muß demnach ein Gleichgewichtszustand bestehen, indem alle vier möglichen Salze nebeneinander vorhanden sind.

Je nach der Temperatur findet also mehr oder weniger vollständig die Bildung des einen genannten Salzpaares aus dem anderen oder der umgekehrte Vorgang statt. Hieraus folgt, daß auch die den Reaktionsverlauf bedingende chemische Verwandtschaft von den äußeren Bedingungen, z. B. der Temperatur, abhängig ist. Mit dieser Feststellung war zugleich die Unbrauchbarkeit der damals üblichen Verwandtschaftstafeln, in welchen ohne Rücksicht auf etwaige Affinitätsänderungen mit der Temperatur usw. die zu jener Zeit bekannten Stoffe nach ihrer anscheinenden Verwandtschaft zueinander angeordnet waren, erwiesen.

Insoweit enthielten Berthollets Anschauungen durchaus richtige Grundlagen, die denn auch in neuerer Zeit in der Lehre vom chemischen Gleichgewicht, insbesondere in dem Massenwirkungsgesetze von Guldberg und Waage[1]) wieder aufgenommen wurden. Dagegen beging er den Fehler, die Lösungen und Legierungen ebenfalls zu den chemischen Verbindungen zu rechnen, und gelangte dadurch zu der Annahme, daß die Zusammensetzung chemischer Verbindungen innerhalb bestimmter Grenzen veränderlich sein könnte, eine Folgerung, welche er namentlich an Oxyden und basischen Salzen nachzuweisen suchte. Indem J. L. Proust streng zwischen Verbindungen und Gemengen unterschied, gelang es ihm, die Richtigkeit des bereits von Richter aufgefundenen, damals aber noch nicht allgemein bekannten Gesetzes der konstanten

1) 1867, Ostwalds Klassiker Nr. 104.

Verbindungsverhältnisse und damit die Hinfälligkeit der zuletzt erwähnten Hypothese Berthollets nachzuweisen.

Der Streit zwischen Proust und Berthollet über die die Konstanz der Verbindungsgewichte dauerte volle sieben Jahre — das klassische Beispiel einer wissenschaftlichen Erörterung, gekennzeichnet ebensowohl durch den sachlichen Ernst wie durch die zuvorkommende Höflichkeit, mit der sie von beiden Gegnern geführt wurde — und endete mit dem vollen Siege Prousts und der endgültigen Anerkennung des Gesetzes der bestimmten Gewichtsverhältnisse bei chemischen Umsetzungen. Er konnte zeigen, daß die von Berthollet angeführten Gegengründe zu widerlegen wären, sobald man nur scharf zwischen Gemengen und Verbindungen unterschiede. Gelegentlich der bei seinen Untersuchungen erforderlichen genauen Analysen reiner Körper, wobei vornehmlich Sauerstoff- und Schwefelverbindungen der Metalle in Betracht gezogen wurden, wurde als neue Körperklasse die der Oxydhydrate entdeckt, welche sich von den Oxyden selbst durch einen Mehrgehalt von Wasser ableiten. Allerdings die Forderung Berthollets, streng giltige Umschreibungen für die Begriffe Gemenge und Verbindung zu geben, vermochte Proust nicht zu erfüllen, denn dazu sind wir auch heute noch nicht immer imstande. Es gibt eben Gemenge, welche den Bedingungen für das Vorhandensein von Verbindungen vollkommen entsprechen, z. B. konstanter Schmelzpunkt bei Mischungen isomorph kristallisierender Körper oder konstanter Siedepunkt bei gewissen Lösungen (Salzsäure in Wasser usw.), so daß auch heutigen Tages noch häufig genug Verwechselungen vorkommen. Aber Proust vermochte doch in vielen Fällen zu zeigen, wie man beide Körperklassen voneinander trennen kann, und vor allem an den beiden Oxydationsstufen des Zinns wie den beiden Schwefelverbindungen des Eisens nachzuweisen, daß die Eigenschaften von chemischen Verbindungen sich nicht stetig, sondern sprungweise ändern.

Er hatte bereits das Material zusammen, dessen man zur Aufstellung der Atomhypothese in der heute gebräuchlichen

Form bedurft hätte. Aber wie so oft in derartigen Fällen begnügte sich der kontinentale Forscher damit, zur Erklärung von Naturerscheinungen eine mathematische Formulierung gefunden zu haben, während englische Forscher eine Tatsache erst „erklärt“ zu haben glauben, wenn sie ein anschauliches mechanisches Bild dafür herangezogen haben. So war es denn kein Zufall, daß auch die Atomhypothese zuerst von einem Engländer zur „Erklärung“ der Gesetze der chemischen Verbindungen verwertet wurde. Dieser englische Forscher war John Dalton[1]).

---

1) „Ein neues System des chemischen Teiles der Naturwissenschaft“, übersetzt von F. Wolff, 2 Bde., Berlin 1812—1813.

Dritte Vorlesung.

Zur gleichen Zeit wie Proust war auch Dalton mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt. Die Analyse der beiden Kohlenwasserstoffe Methan (Grubengas) und Äthylen gab ihm auf die gleiche Menge Kohlenstoff berechnet im Falle des Methans doppelt soviel Wasserstoff als im Falle des Äthylens. Das gleiche Verhältnis zeigte sich bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure. Aus diesen Beobachtungen folgerte er, daß im Falle des Vorhandenseins mehrerer Verbindungsstufen der gleichen Elemente miteinander die Gewichtsmengen des einen Grundstoffes, berechnet auf die stets gleiche Menge des anderen, immer in einfachen ganzzahligen Verhältnissen stehen. Das Gesetz der multipeln Proportionen war gefunden.

Eine Bestätigung dieser Anschauungen ergibt z. B. die Betrachtung der verschiedenen Oxyde des Stickstoffes. Vergleicht man die auf die gleiche Menge Stickstoff berechneten Mengen Sauerstoff in den Verbindungen Stickstoffoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure, Stickstoffdioxyd bzw. Tetroxyd und endlich im Salpetersäureanhydrid, so erhält man die rationalen Verhältniszahlen 1, 2, 3, 4, 5.

Aber Dalton ging noch einen Schritt weiter, indem er zur Erklärung dieser Gesetzmäßigkeiten die alte Atomhypothese in neuer präzisierter Fassung wieder heranzog.

Nach seiner Anschauung lassen sich alle Stoffe auf eine bestimmte Anzahl von Elementen zurückführen, die folgendermaßen gekennzeichnet werden[1]):

„Unter Elementen, oder einfachen Stoffen, werden solche verstanden, welche noch nicht zerlegt wurden, und die eine

1) a. a. O.; 1813, Bd. 2, S. 3.

Verbindung mit anderen Stoffen eingehen. Es wird keineswegs behauptet, daß irgend einer derjenigen Stoffe, welche elementarisch genannt werden, absolut unzerlegbar sey; man muß ihnen jedoch solange den Nahmen einfacher Stoffe lassen, bis sie zerlegt wurden."

Die Elemente nun sind aus kleinsten Teilchen, den Atomen, zusammengesetzt. Die Atome, welche die letzte Grenze der Teilbarkeit darstellen, vereinigen sich zu größeren Komplexen und bilden hierbei die Verbindungen. „Die chemische Analysis und Synthesis gehen nicht weiter als auf die Trennung eines Teilchens von dem anderen und auf ihre Wiedervereinigung. Nun liegt aber eine neue Schöpfung oder Zerstörung der Materie außerhalb der Grenze chemischer Wirksamkeit."[1])

Als kleinste Teilchen der Elemente erscheinen die Atome in Daltons Auffassung als die Träger sämtlicher spezifischer Eigenschaften der betreffenden Grundstoffe.

Um weitere Schlüsse aus dieser Annahme ziehen zu können, sucht Dalton zunächst zu beweisen, daß die einzelnen Atome ein und desselben Stoffes untereinander vollkommen gleich sein müssen.[2])

„Ob die letzten Teilchen der Körper, z. B. des Wassers, alle gleich sind, d. h. dieselbe Gestalt, dasselbe Gewicht usw. besitzen, ist eine Frage von einiger Wichtigkeit. Aus dem, was wir hierüber wissen, geht kein Grund hervor, in diesen Stücken eine Verschiedenheit anzunehmen. Findet dies aber im Wasser statt, so muß dies gleichfalls bei den Elementen, welche das Wasser bilden, nämlich beim Wasserstoff und Sauerstoff stattfinden. Nun ist es kaum möglich zu begreifen, wie die Aggregate so unähnlicher Teilchen so gleichförmig dieselben sein könnten.

Wären einige Teilchen des Wassers schwerer als die anderen, und bestände ein Teil dieser Flüssigkeit bei irgend einer Veranlassung vorzüglich aus diesen schweren Teilchen,

---

1) a. a. O.. 1812, Bd. 1, S. 236.

2) Ebenda, S. 161.

so müßte man annehmen, daß dadurch das spezifische Gewicht der Masse affiziert werde, ein Umstand, welcher keineswegs bemerkt worden ist. Ähnliche Bemerkungen lassen sich bei anderen Substanzen machen. Man kann demnach schließen: daß die letzten Teilchen aller homogenen Körper vollkommen gleich in Gewicht, Figur usw. sind. Mit anderen Worten: jedes Teilchen Wasser ist gleich jedem anderen Teilchen Wasser, jedes Teilchen Wasserstoff ist gleich jedem anderen Teilchen Wasserstoff usw."

Diese Schlußfolgerung ist nun von außerordentlicher Bedeutung, denn erst durch die Annahme, daß sämtliche Atome eines Elementes untereinander gleich sind, war die Gelegenheit geboten, die relativen Atomgewichte aus den Verbindungsgewichten der Elemente abzuleiten.[1])

„Mit Recht hat man bei allen chemischen Untersuchungen es als einen wichtigen Gegenstand angesehen, das relative Gewicht der einzelnen Körper, welche einen zusammengesetzten bilden, auszumitteln. Allein unglücklicherweise endigte die Untersuchung hier; obgleich man aus den relativen Gewichten in der Masse die relativen Gewichte der letzten Teilchen oder Atome hätte schließen können, woraus sich ihre Anzahl und Gewicht in verschiedenen Zusammensetzungen würde ergeben haben, um künftige Untersuchungen zu unterstützen und zu leiten und ihre Resultate zu berichtigen. Nun ist es eine der Hauptrücksichten dieses Werkes, zu zeigen, wie wichtig und vorteilhaft es sei auszumitteln: die relativen Gewichte der letzten Teilchen sowohl der einfachen wie der zusammengesetzten Körper, die Anzahl der einfachen, elementarischen Teilchen, welche ein zusammengesetztes Teilchen bilden, und die Anzahl von weniger zusammengesetzten Teilchen, welche in die Bildung eines mehr zusammengesetzten Teilchens eingehen."

Um nun die relativen Atomgewichte wirklich berechnen zu können, bedurfte es noch der Kenntnis der Anzahl, in welcher die Elementaratome in einer chemischen Verbindung ent-

1) a. a. O. S. 237.

halten waren. Bezeichnet man nun als zweifache Verbindung eine solche, die durch Zusammentreten von einem Atom A und einem Atom B entsteht, dementsprechend eine aus zwei Atomen A und einem Atom B oder aus einem Atom A und zwei Atomen B gebildete Verbindung als dreifache usw., so gelten nach Dalton für die Berechnung der Atomgewichte die folgenden Regeln[1]):

1. „Wenn nur eine Verbindung aus zwei Körpern erhalten werden kann, so muß man vermuten, daß dieselbe eine zweifache sei, es sei denn, daß sich eine Ursache zur Annahme des Gegenteiles findet.

2. Werden zwei Verbindungen bemerkt, so muß man vermuten, daß es eine zweifache und dreifache sei.

3. Werden drei Verbindungen erhalten, so kann man erwarten, daß die eine eine zweifache, die beiden anderen dreifache sein werden.

4. Werden vier Verbindungen bemerkt, so sollte man eine zweifache, zwei dreifache und eine vierfache Verbindung erwarten usw.

5. Eine zweifache Verbindung muß stets spezifisch schwerer sein als ein bloßes Gemenge aus ihren Bestandteilen.“

Eine Folgerung aus diesen Regeln war z. B. die Annahme, daß im Wasser, der einzigen damals bekannten Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, ein Atom Sauerstoff mit einem Atom Wasserstoff zusammengetreten sei, mithin die Atomgewichte, bezogen auf den Wasserstoff als Einheit, sich wie 1 zu 7 verhalten müßten, da die Analyse des Wassers dieses Gewichtsverhältnis der Elemente ergeben hatte. Abgesehen von der Ungenauigkeit der Analysen — Dalton stand z. B. Proust beträchtlich in experimenteller Geschicklichkeit nach — lag es auf der Hand, wieviel Willkürlichkeiten die oben angeführten Regeln aufwiesen.

Man bedurfte daher zur Ermittlung der wahren relativen Atomgewichte der chemischen Grundstoffe noch anderer Kri-

1) a. a. O. S. 238.

terien. Solche boten sich zunächst dar in den von Gay-Lussac[1]) eingehend studierten Volumverhältnissen bei chemischen Umsetzungen zwischen gasförmigen Stoffen. Nachdem Gay-Lussac bereits im Jahre 1805 in Gemeinschaft mit A. v. Humboldt[2]) nachgewiesen hatte, daß bei der Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff genau zwei Raumteile des ersteren mit einem des letzteren sich vereinigen, legte er im Jahre 1808 in einer umfangreicheren Abhandlung dar, daß ganz allgemein Gase nur nach einfachsten Volumverhältnissen miteinander reagieren, und daß auch das Volumen der entstehenden Verbindung, im Gaszustande gemessen, in einfachster Beziehung zu dem von den ursprünglichen Bestandteilen eingenommenen Raume steht. So treten je ein Volumen Wasserstoff und Chlor zu zwei Raumteilen gasförmiger Chlorwasserstoffsäure zusammen. Aus je einem Raumteil Ammoniak und Salzsäure entsteht ein Raumteil dampfförmigen Chlorammoniums. In ähnlicher Weise bilden zwei Volumina Wasserstoff und ein Volumen Sauerstoff zwei Volumina Wasser (als Dampf), und das gleiche Verhältnis gilt für die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff zu Kohlendioxyd (Kohlensäure) oder von Schwefeldioxyd (gasförmige schweflige Säure) und Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid). Ein Raumteil Stickstoff endlich gibt mit drei Raumteilen Wasserstoff zwei Raumteile Ammoniak.

Ferner war bekannt, daß sämtliche Gase in physikalischer Hinsicht gegen Änderungen von Druck, Volumen oder Temperatur sich vollkommen in gleicher Weise verhalten, und zwar gilt für Druck und Volumen von Gasen das Boyle-Mariottesche Gesetz, nach welchem beide Größen einander umgekehrt proportional sind oder die von zwei Gasen eingenommenen Räume sich umgekehrt verhalten wie die auf sie ausgeübten Drucke. Für Änderungen der Temperatur andrerseits gilt das Gesetz von Gay-Lussac, wonach sich alle Gase bei Temperatur-

1) Mém. de la soc. d'Arcueil **2**, S. 207, 1808.

2) Journ. de phys. **60**, S. 129, 1805.

erhöhung um den gleichen Betrag ausdehnen, bei Temperaturerniedrigung zusammenziehen (für 1° C. um je etwa $^1/_{273}$ des ursprünglich eingenommenen Raumes). Dieses gleichartige physikalische Verhalten der Gase glaubte Gay-Lussac unter Zuhilfenahme der atomistischen Vorstellung am einfachsten in der Weise deuten zu können, daß er bei allen Körpern im Gaszustande in gleichen Räumen die gleiche Anzahl kleinster Teilchen annahm.

Dieser Anschauung gegenüber machte jedoch Dalton mit Recht den folgenden Einwand geltend: bei der Bildung des Stickoxydes entstehen zwei Raumteile des Gases aus je einem Raumteil Stickstoff und Sauerstoff. Wäre die Voraussetzung, die Gay-Lussac macht, richtig, so dürfte sich nur ein Raumteil Stickoxyd bilden, da sonst die entstehende Verbindung nur halb soviel Teilchen im gleichen Raume enthalten könnte als elementarer Stickstoff oder Sauerstoff. Nehmen wir beispielsweise an, daß ein Liter Stickstoff und ein Liter Sauerstoff zu zwei Litern Stickoxyd zusammenträten, und machen wir die weitere Voraussetzung, daß ein Liter der elementaren Gase Stickstoff und Sauerstoff z. B. je 1000 Teilchen enthielten, so würden nach erfolgter Vereinigung die 1000 Teilchen Stickoxyd, welche durch Zusammentreten je eines Sauerstoffteilchens mit je einem Stickstoffteilchen gebildet wären, nunmehr den Raum von zwei Litern einnehmen. In einem Liter des entstandenen Gases wären demnach nur noch 500 Teilchen vorhanden.

Es ist Avogadros[1]) Verdienst, die hier entstandene Schwierigkeit überwunden und die nahen Beziehungen zwischen Atomtheorie und Volumengesetz aufgefunden zu haben.

Der italienische Physiker Avogadro konnte die Annahme, daß gleiche Gasräume verschiedener Stoffe die gleiche Anzahl kleinster Teilchen enthielten, mit den von Gay-Lussac beobachteten Gesetzmäßigkeiten der Raumverhältnisse bei der chemischen Umsetzung gasförmiger Stoffe dadurch vereinen, daß

1) Journ. de phys. **73**, S. 58, 1811.

er als erster streng zwischen den kleinsten Partikelchen einer Verbindung, die physikalisch nicht mehr, wohl aber chemisch noch teilbar sind, den molécules intégrantes, und den auch chemisch nicht mehr zerlegbaren Partikelchen der Elemente, den molécules élémentaires, oder in unserer heutigen Ausdrucksweise zwischen Molekülen und Atomen unterschied.

Da sich aus einem Volum Stickstoff und einem Volum Sauerstoff zwei Volumina Stickoxyd bilden, das Volumen also vor und nach der Vereinigung dasselbe bleibt, so müssen, wenn anders die Zahl der Teilchen in beiden Fällen die gleiche sein soll, die Atome nicht nur zusammengetreten sein, sondern sich gegenseitig ersetzt haben. Die einfachste Hypothese ist dann die, daß die physikalisch nicht mehr teilbaren Moleküle des Sauerstoffs und Stickstoffs aus je zwei auch chemisch nicht mehr teilbaren Atomen bestehen, und das gleiche muß entsprechend für die Elemente Chlor und Wasserstoff gelten, da auch bei der Vereinigung dieser beiden Gase zu gasförmiger Chlorwasserstoffsäure eine Volumenänderung nicht eintritt.

Mit dieser Feststellung war nunmehr die Möglichkeit gegeben, die relativen Atomgewichte frei von Willkür zu bestimmen, da man jetzt imstande war, die Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen Atome einwandsfrei zu messen. Denn in der Gay-Lussac-Avogadroschen Hypothese besaß man nun ein Mittel, um die relativen Molekulargewichte unmittelbar aus den spezifischen Gewichten bei gasförmigen Stoffen, den Gasdichten, abzuleiten. Da nämlich im gleichen Raume die gleiche Anzahl von Molekülen (im heutigen Sinne des Wortes gebraucht) vorhanden war, mußten sich die Gewichte gleicher Raumteile unmittelbar verhalten wie die Gewichte der einzelnen Teilchen, d. h. wie die Molekulargewichte. Nehmen wir etwa an, wir hätten wie vorher in einem Liter des zu untersuchenden Gases 1000 Teilchen, so würden bei zwei Gasen die Gewichte je eines Liters, also die Gewichte von je 1000 Teilchen sich naturgemäß verhalten müssen wie die der einzelnen Teilchen. Die Molekulargewichte sind demnach den Gasdichten, den Ge-

wichten gleicher Raummengen von Gasen, direkt proportional. Die gleiche Schlußfolgerung muß aber auch für alle Stoffe gelten, welche imstande sind, den gasförmigen Zustand überhaupt anzunehmen, auch wenn sie für gewöhnlich flüssig oder fest sind, also für alle vergasbaren Stoffe. Auch die Dampfdichten, d. h. die Gewichte der Volumeneinheit des betreffenden Stoffes im dampfförmigen Zustande, sind den Molekulargewichten proportional. Die Bestimmung der letzteren ist demnach bei gegebener Einheit zurückgeführt auf die Messung des Gewichtes einer Substanz und die Ermittlung des von ihr nach der Überführung in den dampfförmigen Zustand eingenommenen Raumes.

Man kann den Satz von Avogadro, daß die Gewichte gleicher Raummengen zweier Gase bei gleichen äußeren Bedingungen im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen, auch in der folgenden Form aussprechen: Gewichtsmengen verschiedener Gase, welche im Verhältnis der Molekulargewichte stehen, nehmen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur den gleichen Raum ein. Bezeichnet man die dem Molekulargewicht entsprechende Anzahl von Grammen — als Einheit der Molekulargewichte hat man aus später zu erörternden Gründen den Wert 32 für das Molekulargewicht des Sauerstoffes angenommen — beziehungsweise die Gewichtsmenge, die im Gaszustande unter gleichen äußeren Bedingungen dasselbe Volumen einnimmt wie 32 gr Sauerstoff, als Grammolekül oder Mol, so beträgt der von einem Mol eines beliebigen Gases unter Normalbedingungen, d. h. bei 0^0 und 760 mm Druck, eingenommene Raum 22,38 Liter. Mit Hilfe dieser Zahl kann man bequem bei bekanntem Molekulargewicht das Verhältnis zwischen Volumen und Gewicht jedes Gases berechnen. Wissen wir z. B., daß das Molekulargewicht des Stickstoffes 28 beträgt, so ergibt sich aus der angegebenen Beziehung, daß 22,38 Liter des Gases unter Normalbedingungen 28 gr wiegen. Hieraus läßt sich sogleich z. B. das Gewicht eines Liters oder das von 1 gr beanspruchte Volumen berechnen. Diese Beziehung kann bei stöchiometrischen Rechnungen wertvolle Hilfe leisten.

Noch eine andere Form des Satzes von Avogadro sei an dieser Stelle erwähnt, von der bei späterer Gelegenheit häufiger Gebrauch gemacht werden wird: im Verhältnis der Molekulargewichte stehende Gewichtsmengen verschiedener Gase üben im gleichen Volumen bei gleicher Temperatur den gleichen Druck aus. Diese Fassung der Hypothese ist zumal für die neuere Entwicklung der Theorie gelöster Stoffe bedeutsam geworden (s. S. 133).

Vierte Vorlesung.

Trotzdem die Regel von Avogadro zur Zeit ihrer Auffindung berufen schien, ein besonders wertvolles Hilfsmittel für Entscheidungen auf dem Gebiete der damals wichtigsten Fragen, der Atomgewichtsbestimmungen, abzugeben, blieb sie dennoch zunächst durchaus unbeachtet. So konnte es kommen, daß Berzelius[1]) sein bewundernswürdiges System der Atomgewichte und der chemischen Verbindungen aufstellte, ohne die durch die Avogadrosche Hypothese ermöglichte Bestimmung von Molekulargewichten durch Messung der Gas- oder Dampfdichten für seine Zwecke heranzuziehen.

Auch Berzelius erhob gegen die von Dalton aufgestellten Regeln über die Anzahl der in einer Verbindung vereinigten Atome den Einwand der Willkürlichkeit. Indem er bei einfachen Gasen die Volumverhältnisse als Maß für die relative Anzahl der in Reaktion tretenden Atome ansah, konnte er die Ergebnisse der Untersuchungen Gay-Lussacs für die Ermittlung von Atomgewichten verwerten. So zog er aus der Tatsache, daß zwei Raumteile Wasserstoff sich mit einem Raumteil Sauerstoff zu Wasser verbinden, den Schluß, daß ein „Atom" Wasser aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff bestände.

Als Einheit für die Berechnung von Atomgewichten setzte er nicht wie Dalton das des Wasserstoffes gleich 1, sondern das des Sauerstoffes gleich 100. „Die Atomgewichte mit dem des Wasserstoffes zu vergleichen, bietet nicht nur keine Vorteile, sondern geradezu viele Ungelegenheiten, weil der Wasser-

---

1) J. J. Berzelius, Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität, übersetzt von K. A. Blöde, Dresden 1820. Lehrbuch der Chemie, übersetzt von F. Wöhler, Dresden 1820—1831.

stoff sehr leicht ist und selten in anorganische Verbindungen eingeht. Dagegen vereinigt der Sauerstoff alle Vorteile. Er ist sozusagen der Mittelpunkt, um den sich die ganze Chemie dreht.“ Diese Stelle verdient besondere Beachtung, da auch in neuerer Zeit aus ähnlichen Gründen das Atomgewicht des Sauerstoffes (16,00) als Grundlage für die Berechnung von Atom- und Molekulargewichten allgemein angenommen worden ist (vgl. S. 76).

Außer den volumetrischen Messungen Gay-Lussacs, deren Anwendbarkeit nach Berzelius infolge der Nichtbeachtung der Avogadroschen Regel nur auf Gase beschränkt war, nicht aber auf flüssige und feste Verbindungen sich übertragen ließ, kamen zur Entscheidung über die wahre Größe der relativen Atomgewichte zwei weitere Kriterien zu Hilfe: die beiden fast gleichzeitig aufgefundenen Gesetze der Konstanz der Atomwärmen von Dulong und Petit[1]), sowie der Erscheinung der Isomorphie von Mitscherlich[2]) (1819).

Nach dem Gesetze von Dulong und Petit sind die Atomwärmen, d. h. die Produkte von Atomgewicht und spezifischer Wärme der Elemente in festem Zustande gleich, etwa = 0,375, wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffes, wie dies in der ursprünglichen Abhandlung der Fall war, gleich 1 setzt, oder gleich 6,4, wenn man das jetzt angenommene Atomgewicht des Sauerstoffes 16 zugrunde legt.

Unter spezifischer Wärme versteht man diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um die Gewichtseinheit einer Substanz um 1° zu erwärmen. Als Einheit dient die Kalorie, die Wärmemenge, durch deren Aufnahme ein Kilogramm Wasser von 15 auf 16° erwärmt wird. Die Tabelle von Dulong und Petit, in welcher die wichtigsten damals bekannten festen Elemente mit Atomgewicht und spezifischer Wärme zusammengestellt sind, ist nachstehend wiedergegeben.[3])

1) Ann. chim. phys. (2) **10**, S. 395, 1819.

2) Ebenda **14**, S. 172, 1819; **19**, S. 350, 1821.

3) S. Rudorf, Das periodische System, Hamburg u. Leipzig bei

Element:	Spezif. Wärme:	Verbindungsgewicht: (0 = 1)	Atomwärme
Wismut	0,0288	13,30	0,3830
Blei	0,0293	12,95	0,3794
Gold	0,0298	12,43	0,3704
Platin	0,0314	11,16	0,3740
Zinn	0,0514	7,35	0,3779
Silber	0,0557	6,75	0,3759
Zink	0,0927	4,03	0,3736
Tellur	0,0912	4,03	0,3675
Kupfer	0,0949	3,957	0,3755
Nickel	0,1035	3,69	0,3819
Eisen	0,1100	3,392	0,3713
Kobalt	0,1498	2,46	0,3685
Schwefel	0,1880	2,011	0,3785

Mit Hilfe dieser Beziehung war es möglich, zwischen mehreren denkbaren Werten für ein Atomgewicht die Entscheidung zu treffen. Hatte man beispielsweise, in heutiger Berechnungsweise, also auf das Atomgewicht des Sauerstoffes gleich 16 bezogen, festgestellt, daß im Chlorsilber 108 Teile Silber mit 35,5 Teilen Chlor verbunden sind, so können die Atomgewichte der beiden Elemente unmittelbar diesen Analysenzahlen entsprechen, sie könnten jedoch ebenso gut nur die Hälfte oder den doppelten oder dreifachen Betrag dieser Zahlen ausmachen. Das Verhältnis zwischen beiden ist ja in allen diesen Fällen das gleiche. Ermittelte man nun die spezifische Wärme des Silbers und dividierte den gefundenen Wert in 6,4, so mußte nach dem Gesetze von Dulong und Petit der erhaltene Quotient das gesuchte Atomgewicht darstellen. Wenn die Zahl auch nur annähernd stimmte, konnte doch zum mindesten in solchen Fällen, wo, wie beim Chlorsilber, die unmittelbare Molekulargewichtsbestimmung nicht angängig war, zwischen den verschiedenen der Analyse nach in Betracht kommenden Werten entschieden werden.

L. Voß 1904, S. 38. Die für Tellur und Kobalt angeführten Werte stimmen mit den heutigen Zahlen nicht mehr überein.

Das Gesetz von Dulong und Petit ist ziemlich allgemeiner Anwendung auf die im festen Zustande vorhandenen chemischen Grundstoffe fähig. Ausnahmen bilden nur einige Elemente mit niedrigem Atomgewicht: Beryllium, Bor, Kohlenstoff und Silizium. Für diese hat aber Weber[1]) nachgewiesen, daß die spezifischen Wärmen mit der Temperatur in hohem Maße veränderlich seien, so daß bei höheren Wärmegraden ebenfalls der normale Wert der Atomwärme sich ergibt.

Ebenso wie von der Temperatur sind die spezifischen Wärmen auch von der besonderen Form, in welcher das betreffende Element vorliegt, abhängig. So erhält man für Kohlenstoff verschiedene Zahlen, je nachdem man den Versuch mit Holzkohle, Graphit oder Diamant ausführt.

Das Gesetz von Dulong und Petit war demnach hauptsächlich auf Metalle anwendbar. Das gleiche gilt für die zur selben Zeit aufgefundene Regel Mitscherlichs[2]) über den Isomorphismus. Mit diesem Namen wird die Erscheinung bezeichnet, daß verschiedene Stoffe die gleiche Kristallform besitzen. Nach dem von Mitscherlich aufgefundenen Gesetze kristallisieren zwei Substanzen ausschließlich dann miteinander, bilden also Mischkristalle derart, daß ein Kristall des einen Körpers ohne Änderung der Form in der Lösung der anderen (isomorphen) Verbindung weiterwächst, wenn sie ähnliche chemische Zusammensetzung besitzen. Umgekehrt kann man aus der Tatsache des Auftretens von Isomorphie folgern, daß die miteinander kristallisierenden Stoffe analoge Zusammensetzung aufweisen. Dieser Satz ließ sich zunächst an einigen Salzen der Phosphor- und Arsensäure von gleichem Wassergehalt, sowie an den neutralen schwefelsauren Salzen verschiedener Metalle nachweisen. Auf diesem Wege konnte der Isomorphismus und damit auch die ähnliche chemische Zusammensetzung der Verbindungen von z. B. Tonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd aufgefunden werden. Da bekannt war, daß im Eisenoxyd drei Atome Sauerstoff enthalten waren, folgte aus der Tatsache

1) Pogg. Ann. **154**, S. 367 u. 558, 1875.

2) Vgl. auch Berzelius, Lehrbuch, Bd. 3, 1. Hälfte, S. 92, 1827.

der Isomorphie, daß auch in der Tonerde drei Atome Sauerstoff mit der gleichen Anzahl von Atomen des Aluminiums verbunden sein mußten wie im Falle des Eisenoxydes mit Eisenatomen. Ähnliche Schlüsse gelten nach den Beobachtungen Mitscherlichs z. B. auch für die Reihe Kupferoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul, sowie Talkerde (Magnesia) und Kalkerde. Da die Gewichtsmengen zweier sich gegenseitig in isomorphen Verbindungen ersetzender Elemente infolge der gleichen chemischen Zusammensetzung im Verhältnis der Atomgewichte der betreffenden Grundstoffe stehen mußten, war auch hierdurch ein Mittel gegeben, um zwischen verschiedenen der Analyse nach möglichen Werten eines Atomgewichtes Entscheidung treffen zu können.

Von all diesen Verfahren machte Berzelius Gebrauch, um zu einem möglichst einwandsfreien System von Atomgewichten zu gelangen. Als wesentlichste Analysenmethode verwendete er die Untersuchung der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen. Kennt man auf Grund eines der vorstehend angegebenen Verfahren die relative Anzahl der Atome, welche in der zu analysierenden Verbindung vorhanden sind, so kann man durch die genaue Feststellung der Gewichtsverhältnisse zwischen Sauerstoff und dem betreffenden Elemente unmittelbar das Atomgewicht des letzteren ableiten.

Als Beispiel für eine derartige Atomgewichtsbestimmung sei die des Kupfers angeführt. Berzelius[1]) verfuhr in der Weise, daß er eine abgewogene Menge reinen Kupferoxydes in einem kleinen gewogenen Glasapparat mit Wasserstoffgas behandelte. Hierbei wurde dem Kupferoxyd der Sauerstoff entzogen, welcher sich mit dem Wasserstoff zu Wasser verband, während das reine metallische Kupfer zurückblieb. Der Unterschied zwischen dem Gewichte des angewandten Kupferoxydes und des erhaltenen Kupfers lieferte das Gewicht des im Kupferoxyd ursprünglich enthaltenen, mit dem Kupfer verbundenen Sauerstoffes.

1) a. a. O. S. 125.

Nach diesem Verfahren wurden die folgenden Zahlen gefunden:

„a) 7,68075 g Kupferoxyd, zur Befreiung von Feuchtigkeit vor dem Wägen in dem Gefäße unter Hindurchleitung von trockener Luft geglüht, verloren bei der Reduktion mit Wasserstoffgas 1;55 g an fortgegangenem Sauerstoff.

b) 9,6115 g Kupferoxyd verloren bei gleicher Behandlung 1,939 Sauerstoff.

100 Teile Kupfer geben nach dem ersten 125,272 und nach dem letzten 125,2824 Teile Kupferoxyd. Diese Versuche variieren also erst in der fünften Ziffer des Gewichtes von Kupferoxyd, und auch da nur um Eins. Der erste Versuch ist der Berechnung zugrunde gelegt, wobei wir sowohl aus der Isomorphie des Kupferoxyds mit dem Eisenoxydul, als auch aus der spezifischen Wärme desselben mit ziemlicher Sicherheit schließen können, daß es aus je einem Atom Kupfer und Sauerstoff besteht. Dann wiegt 1 Atom Kupfer 395,695 (bezogen auf Sauerstoff = 100), und ist 63,325 mal so schwer als das des Wasserstoffes."

Die Zusammenstellung vom Jahre 1825 enthält die Werte für die folgenden 51 chemischen Elemente:

Sauerstoff	O	Schwefel	S
Wasserstoff	H	Phosphor	P
Stickstoff (Nitrogenium)	N	Chlor	Cl
Jod	J	Kupfer	Cu
Fluor	Fl	Uran	Ur
Kohlenstoff	C	Wismuth	Bi
Bor	B	Zinn (Stannum)	Sn
Kiesel (Silicium)	Si	Blei (Plumbum)	Pb
Selen	Se	Kadmium	Cd
Arsenik	As	Zink	Zn
Chrom	Cr	Kobalt	Co
Molybdän	Mo	Nickel	Ni
Wolfram	W	Eisen	Fe
Antimon (Stibium)	Sb	Mangan	Mn
Tellur	Te	Cerium	Ce

Tantal	Ta	Aluminium	Al
Titan	Ti	Zirkonium	Zr
Osmium	Os	Yttrium	Y
Gold	Au	Beryllium	Be
Iridium	Ir	Magnesium	Mg
Rhodium	R	Calcium	Ca
Platin	Pt	Strontium	Sr
Palladium	Pd	Baryum	Ba
Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	Lithium	Li
		Natrium	Na
Silber (Argentum)	Ag	Kalium	K

Die rechts neben jedem Elemente stehenden Buchstabenbezeichnungen verwendet Berzelius, um die Zusammensetzung chemischer Verbindungen in einfacher Weise abgekürzt ausdrücken zu können. Sie sind aus den Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen der Grundstoffe in folgender Weise gewählt[1]): „Wenn die Namen mehrerer Körper mit demselben Buchstaben anfangen, so setze man den ersten Buchstaben hinzu, welchen sie nicht gemeinsam besitzen. So z. B. bedeutet C Kohlenstoff, Cl Chlor, Cr Chrom, Cu Kupfer, Co Kobalt. Bei den Metalloiden setzt man keinen Buchstaben hinzu, auch dann nicht, wenn ihre Namen mit demselben Buchstaben anfangen, wie die einiger Metalle, Chlor und Kiesel machen indes eine Ausnahme davon, weil deren Namen mit denselben Buchstaben anfangen wie Kohle und Schwefel.

Die Anzahl der Atome wird durch Ziffern bezeichnet. Eine Ziffer zur Linken multipliziert alle Atome, welche derselben, bis zum nächsten + Zeichen oder bis zu Ende der Formel, zur Rechten stehen. Eine kleine Zahl zur Rechten oben gestellt, wie ein algebraischer Exponent, multipliziert nur die Atomgewichte zur Linken, wenn welche dahin gestellt sind. Z. B. S^2O^5 bedeutet ein Atom Unterschwefelsäure, aber $2S^2O^5$ bedeutet zwei Atome von derselben Säure."

Diese Schreibweise ist bis auf den heutigen Tag allgemein

1) a. a. O., S. 108.

üblich geblieben, nur daß speziell in Deutschland die Kennziffern rechts von den Atomzeichen gewöhnlich unten statt oben geschrieben werden, z. B. H_2SO_4 für Schwefelsäure.

Die Wahl der Anfangsbuchstaben gerade der lateinischen Namen der Elemente der Formelzeichen rechtfertigt Berzelius in folgender Weise[1]:

„Diese Anfangsbuchstaben hat man gewählt aus der lateinischen Nomenklatur, weil sie den Naturforschern aller Länder angehört, von ihnen allen gebraucht werden kann, ohne daß es nötig ist, jene nach der jedesmaligen Sprache zu ändern. Daß dies ein wesentlicher Vorteil ist, kann wohl nicht bestritten werden, auch haben die meisten, die sich derselben bedient haben, dies eingesehen. Ein französischer Schriftsteller hat die Nationaleitelkeit gehabt, sie mit den Anfangsbuchstaben in der französischen Sprache zu vertauschen. Wenn dieses von den englischen, deutschen, italienischen Schriftstellern nachgeahmt wird, so geht, ohne den geringsten Vorteil, viel von der Bestimmtheit und Faßlichkeit dieser Formeln verloren; man darf indes von den klaren Ansichten der Mehrzahl der wahren Naturforscher erwarten, daß sie diesen Nutzen nicht einer so kindischen Eitelkeit aufopfern. 'Die Wissenschaft, sagt Humphry Davy so vortrefflich, gehört der Welt, sie ist nicht das besondere Eigentum eines Landes oder eines Zeitalters'."

Wenn auch das System der Atomgewichte von Berzelius noch nicht durchaus zuverlässig war, vor allem da er den von Avogadro eingeführten Unterschied zwischen Molekülen und Atomen nicht annahm und daher nicht die Dampfdichtebestimmung zur Ermittlung der Molekulargröße von Verbindungen verwerten konnte, so zeichnet es sich doch vor allen vorhergehenden Versuchen dieser Art durch weitaus größere Genauigkeit sowohl in den Analysen selbst wie in der Auswahl der einzelnen Werte auf Grund allgemeinerer Kriterien aus.

Die Verdienste von Berzelius um die chemische Wissenschaft beschränken sich aber nicht nur auf das bisher be-

---

1) a. a. O., S. 110.

trachtete Gebiet, denn von ihm stammt auch die erste folgerichtig durchgeführte Theorie der chemischen Verbindungen, aufgebaut auf dem Gegensatz der elektrochemischen Polarität.

Nach der dualistischen Theorie von Berzelius besitzt jedes elementare Atom von vornherein einen positiven und einen negativen Pol, die Elektrizitätsmenge an beiden Polen ist jedoch im allgemeinen nicht gleich groß, sondern die meisten Stoffe erscheinen in höherem oder geringerem Maße unipolar, je nachdem die eine oder andere Polarität überwiegt. Ist der positive Pol stärker, so erscheint das Atom elektropositiv, im anderen Falle elektronegativ. Chemische Verbindungen entstehen, indem zwei entgegengesetzt elektrische Atome unter Ausgleich ihrer Elektrizitäten sich nebeneinander lagern. Auch die Verbindungen können noch unipolar erscheinen. So bildet der Sauerstoff mit den Metallen die positiv erscheinenden Basen, mit den Metalloiden die negativen Säuren, durch deren Vereinigung erst die elektrisch neutralen Salze entstehen. Z. B. findet bei der Bildung von schwefelsaurem Kupfer aus seinen Bestandteilen, Kupferoxyd und Schwefelsäure, der folgende Vorgang statt:

$$\overset{+}{CuO} + \overset{-}{SO_3} = CuSO_4.$$

Es überwiegt also in den Basen der positive Charakter des Metalls, in den Säuren der negative des Sauerstoffs. Diese Auffassung gibt eine Erklärung für die Erscheinungen, welche Berzelius und Hisinger[1]) beim Hindurchleiten des elektrischen Stromes durch wässerige Lösungen von neutralen Salzen beobachtet hatten. Bringt man eine mit Lakmustinktur gefärbte Lösung, beispielsweise von schwefelsaurem Natrium, in ein V-förmiges Gefäß und taucht in jeden der beiden Schenkel je ein Platinblech, von denen das eine mit dem positiven, das andere mit dem negativen Pole einer elektrischen Batterie verbunden ist, so findet beim Schließen des Stromes an dem negativen Bleche Blaufärbung, an dem positiven Rotfärbung der

1) Chemische Proportionen, S. 77, 1820.

ursprünglich violetten Salzlösung statt. Es scheint demnach, als ob beim Hindurchleiten des elektrischen Stromes das neutrale schwefelsaure Natrium wieder zerfällt in elektropositive Base (Natriumoxyd) und elektronegative Säure (Schwefelsäure), die von den entgegengesetzt elektrischen Platinblechen angezogen werden und ihre Gegenwart durch die Blau- bzw. Rotfärbung verraten.

Aber nicht nur die qualitativen, sondern auch die quantitativen elektrischen Verhältnisse sind von Bedeutung für das Zustandekommen einer Verbindung.[1]) „Wir sehen nicht selten zwei elektronegative Körper, z. B. Sauerstoff und Schwefel, sich mit weit größerer Innigkeit vereinigen, als z. B. Sauerstoff und Kupfer, ungeachtet letzteres elektropositiv ist. Der Grad der Verwandtschaft der Körper kann daher nicht bloß von ihrer spezifischen Unipolarität abhängen, sondern er muß einen Grund hauptsächlich in der Intensität ihrer Polarität im allgemeinen haben. Gewisse Körper müssen einer innigeren Polarisation fähig sein als andere, und daher auch eine stärkere Neigung besitzen, die in ihren Polen verteilte Elektrizität zu neutralisieren, d. h.: sie müssen mit stärkeren Verwandtschaftsgraden als andere Körper versehen sein, so daß die Affinität eigentlich in der Intensität der Polarisation besteht. Daher vereinigt sich der Sauerstoff eher mit dem Schwefel als mit dem Blei; denn wenn auch die beiden ersteren Stoffe einerlei Unipolarität besitzen, so neutralisiert doch der positive Pol des Schwefels eine größere Menge negativer Elektrizität in dem vorherrschenden Pole des Sauerstoffs, als der positive Pol des Bleies zu neutrasieren vermag.“

Eine Folge dieser Anschauung ist, daß sämtliche Elemente mit Ausnahme des stets elektronegativen Sauerstoffs bald positiv, bald negativ sich verhalten können, je nach dem Charakter des Grundstoffes, mit welchem sie zu einer Verbindung zusammentreten. Auf dieser Grundlage beruht die Spannungsreihe von Berzelius.[2])

1) ebenda, S. 92.

2) Proportionen, S. 81.

„Wenn man die Körper nach ihren elektrischen Eigenschaften zusammenstellt, so entsteht daraus ein elektrochemisches System, was, meines Erachtens, besser als jedes andere dazu geeignet ist, eine deutliche Ansicht von der Chemie zu geben.

Der Sauerstoff ist der elektronegativste aller Körper. Da er sich niemals gegen irgend einen anderen Körper positiv verhält, und es nach allen bisher bekannten chemischen Erscheinungen wahrscheinlich ist, daß kein Element unseres Erdkörpers in höherem Grade elektronegativ sein könne als der Sauerstoff; so legen wir ihm absolute Negativität bei. Der Sauerstoff ist auch in dem elektrochemischen System der einzige Körper, dessen elektronegatives Verhalten stets unveränderlich bleibt. Alle übrigen sind in dem Maße veränderlich, daß sie gegen den einen Körper negativ, gegen den anderen aber positiv sich verhalten können, so wie sich z. B. Schwefel und Arsenik gegen den Sauerstoff positiv, gegen die Metalle aber negativ verhalten. Die Radikale der feuerbeständigen Alkalien und alkalischen Erdarten hingegen sind die elektropositivsten aller Körper, weichen aber in dem Grade nur wenig voneinander ab; denn am positiven Ende der elektrischen Reihe zeigt sich kein einziger Körper so bestimmt elektropositiv als der Sauerstoff elektronegativ ist.

Läßt man bei Zusammenstellung der einfachen Körper sie so aufeinander folgen, wie ihre elektropositiven Eigenschaften zunehmen, so findet man in der Mitte dieser Reihe Körper, deren elektrochemisches Verhalten so wenig ausgezeichnet ist, daß man sie mit eben so vielem Rechte zu der einen als zur andern elektrischen Klasse rechnen kann. Diesen Körpern mangeln indessen die elektrochemischen Eigenschaften keineswegs, sondern sie verhalten sich gegen alle vorhergehenden Körper elektropositiv, gegen alle nachfolgenden aber elektronegativ."

Am Anfang dieser „Spannungsreihe" steht demnach der Sauerstoff und die säurebildenden Elemente, wie Schwefel, Stickstoff (oder dessen Radikal Nitricum), Radikal der Salz-

säure, Radikal der Flußspatsäure, Phosphor, Selenium, Arsenik, Kohle. Es folgen sodann Wasserstoff, Gold, Quecksilber, Silber, Kupfer, Nickel, Zinn, Blei, Eisen und Zink, um nur einige besonders wichtige herauszugreifen; den Beschluß machen alsdann unter anderem Aluminium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barytium, Natrium, Kalium.

Ebenso wie die meisten einfachen Körper vermögen auch manche zusammengesetzte Stoffe mit wechselnder elektrochemischer Polarität aufzutreten. So bildet z. B. das Wasser in dem Hydrate des Kupferoxydes den negativen, in dem der Schwefelsäure den positiven Bestandteil: $\overset{+}{Cu}O + \overset{-}{H_2}O$, $\overset{-}{SO_3} + \overset{+}{H_2}O$.

Auf solche Weise gelang es Berzelius, eine großartige Systematik der damals bekannten chemischen Verbindungen anzubahnen und gleichzeitig durch seine gewissenhaften Atomgewichtsbestimmungen der theoretischen Chemie die sichere experimentelle Grundlage zu schaffen. Aber so bestechend auch auf den ersten Blick das Gebäude erschien, das Berzelius errichtet hatte, so war es doch nicht frei von Mängeln. Die vornehmlich auf dem Boden der unorganischen Chemie erstandene dualistische Auffassung der chemischen Verbindungen konnte nicht mehr genügen, als beim eingehenderen Studium der Stoffe der organischen Chemie die ersten Fälle der Isomerie und die nicht elektrolysierbaren Körper aufgefunden wurden.

Fünfte Vorlesung.

Die ersten Gegenströmungen machten sich gegen Berzelius' Auffassung von der Natur der Säuren geltend. Nach der dualistischen Anschauung wurden die Säuren als Oxyde der Metalloide angesehen, deren Hauptbestandteil der Sauerstoff selbst, das typische Beispiel der Elektronegativität, abgab. Diese Annahme wurde erschüttert, als es Davy[1]) nach langen Bemühungen gelang, die elementare Natur des Chlors nachzuweisen und damit in der Salzsäure die erste sauerstofffreie Säure kennen zu lehren. Derselbe Forscher machte ferner die Beobachtung, daß Chlor- und Jodsäureanhydrid an sich nicht sauer reagieren, sondern erst durch den Zutritt von Wasser die charakteristischen Eigenschaften einer Säure erhalten. War schon hierdurch der Gedanke nahegelegt, daß auch in den sauerstoffhaltigen, sauer reagierenden Verbindungen der Wasserstoff die wesentlichste Rolle spielte, so mußte die Anschauung des Berzelius vollends aufgegeben werden, als Liebig[2]) an den mehrbasischen Säuren vornehmlich der organischen Chemie zeigte, daß durchaus nicht, wie es Berzelius' Theorie verlangte, stets auf einen Teil Säureanhydrid nur ein Teil Base zur Absättigung erforderlich war. Auf Grund dieser Beobachtungen konnte nunmehr Liebig der Auffassung allgemeine Anerkennung verschaffen, daß die Säuren Wasserstoffverbindungen sind, deren typische Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden können und die hierbei die Salze bilden.

Aber auch jetzt noch, als sich bereits das Hauptinteresse der Chemiker der organischen Chemie zuzuwenden begann,

---

1) Phil. Trans. London **1810**, S. 231; **1811**, S. 1.

2) Ann. d. Chem. **26**, S. 113, 1838.

blieb trotz des Widerspruches, den einige Teile von Berzelius' Ansichten erfuhren, die von ihm geschaffene allgemeine Systematik der chemischen Verbindungen naturgemäß zunächst noch von beherrschendem Einfluß auf die Gestaltung der chemischen Theorien. Auch die älteren Ansichten über die Zusammensetzung der organischen Stoffe waren rein dualistischer Natur. Als Beispiel sei die Auffassung Dulongs[1]) angeführt, der in der Oxalsäure eine Verbindung von Wasserstoff und Kohlensäure sah. Ihre schärfere Fassung erhielt die Übertragung dualistischer Betrachtungsweise auf die Erscheinungen der organischen Chemie in der älteren Radikaltheorie.

Nach dieser Anschauung leiten sich alle organischen Stoffe von Radikalen ab, die in einer größeren Anzahl von Derivaten beständig sein und sich vollständig wie chemische Elemente verhalten sollten. Nachdem Gay-Lussac[2]) seine bahnbrechenden Untersuchungen über das Cyan veröffentlicht hatte, in deren Verlauf es ihm gelungen war, das Radikal Cyan mit dem beim Erhitzen von Quecksilbercyanid erhaltenen Gase zu identifizieren, nahm man an, daß in den komplizierter zusammengesetzten Körpern die Radikale als solche vorhanden und für sich isolierbar wären.

Die neue Theorie feierte ihre größten Triumphe, als Liebig und Wöhler[3]) zeigten, daß in der Benzoesäure, dem Benzaldehyd und einer großen Reihe genetisch nahestehender Stoffe stets ein und dasselbe Radikal, der Rest der Benzoesäure C_7H_5O, nachzuweisen war, und als Bunsen[4]) seine schönen, zu analogen Ergebnissen führenden Arbeiten über die Kakodylverbindungen beendigte.

Aber bald ergaben sich Schwierigkeiten. Indem Berzelius die in der anorganischen Chemie bewährte dualistische Gliederung streng auch auf die organischen Stoffe anwandte, mußte

1) Schweiggers Journ. f. Chemie **17**, S. 229, 1813. Vgl. Ladenburg, Entwicklungsgesch. d. Chem. 2. Aufl. 1887, S. 90.

2) Annal. de chim. **95**, S. 136, 1815.

3) Ann. d. Pharm. **3**, S. 249, 1832.

4) ebenda **31**, S. 175, 1839.

er häufig nahe Beziehungen, welche zwischen verschiedenen Stoffen ihrer Entstehung nach vorhanden waren, übersehen. So hielt er beispielsweise den gewöhnlichen Alkohol, dessen Bruttoformel C_2H_6O lautet, für eine Verbindung von Sauerstoff mit dem Radikale C_2H_6, während er den genetisch nahestehenden Äther, dessen Zusammensetzung der Formel $C_4H_{10}O$ entspricht, als Sauerstoffverbindung eines anderen Radikales C_4H_{10} ansah. Dagegen wies Liebig[1]) nach, daß in beiden Verbindungen, entsprechend der später aufgefundenen Möglichkeit der Umwandlung von Alkohol in Äther, das gleiche Radikal C_2H_5 vorlag und die Formel des Alkohols $(C_2H_5)OH$, die des Äthers $(C_2H_5)_2O$ zu schreiben wäre, daß sich mithin die beiden Stoffe mit dem Oxyde und Hydrate des Kaliums vergleichen ließen.

Schwieriger noch war es, die Tatsachen der Isomerie im Rahmen der alten Auffassung zu erklären. Der erste Fall dieser Art bot sich dar, als Liebig[2]) bei der Analyse des knallsauren Silbers (1823) die genau gleichen Zahlen erhielt, wie sie Wöhler kurz vorher bei der Untersuchung des cyansauren Salzes erhalten hatte. Damit waren zwei Substanzen gefunden, die bei gleicher prozentischer Zusammensetzung durchaus verschiedene Eigenschaften besaßen.

Bald darauf isolierte Faraday[3]) bei der Destillation des Steinkohlenteeres das Butylen, welches bei gleichem Gehalt an seinen Bestandteilen, Kohlenstoff und Wasserstoff, wie das schon vorher bekannte Äthylen sich doch von diesem in seinem Verhalten wesentlich unterschied. Wöhler[4]) endlich beobachtete im Jahre 1828 die Umlagerung des cyansauren Ammoniums in die isomere Verbindung Harnstoff, jene folgenschwere Entdeckung, bei welcher zum ersten Male die Darstellung eines spezifischen Stoffwechselerzeugnisses des lebenden Organismus auf rein synthetischem Wege aus unorganischen Stoffen geglückt war.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 9, S. 16, 1834.
2) Ann. chim. phys. (2) **24**, S. 264, 1823.
3) Phil. Trans. 1825; Ann. of. philos. **11**, S. 44, 95, 1825.
4) Poggend. Ann. **12**, S. 253, 1828.

Auf Grund dieser Tatsachen suchte Berzelius[1]) selbst als erster die Isomerie, d. h. die Erscheinung, daß zwei Stoffe bei gleicher prozentischer Zusammensetzung sehr verschiedene Eigenschaften aufwiesen, durch die Annahme zu erklären, daß in solchen Fällen die Atome in den Molekülen verschiedene Anordnung besitzen müßten. Und zwar unterschied er zwischen zwei besonderen Arten der Isomerie, der Metamerie und der Polymerie. Für beide Klassen von Erscheinungen stellte er die folgenden, noch heutzutage giltigen Umschreibungen auf: als metamer sind solche Körper zu bezeichnen, die bei gleicher Art und Anzahl der zusammensetzenden Atome nur durch ihre Lagerung verschieden sind, polymer diejenigen, welche die Atome zwar im gleichen Verhältnis, aber in verschiedener Anzahl aufweisen, die also Unterschiede in den Molekulargewichten besitzen. Für letzteren Fall wäre etwa das schon angeführte Beispiel des Äthylens und Butylens zu erwähnen, denen man heute die Formel C_2H_4 und C_4H_8 zuschreibt. Während das Verhältnis zwischen Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen beide Male = 1 : 2 ist, besitzt das Butylen von beiden Elementen doppelt so viele Atome wie das Äthylen.

Durch alle diese Beobachtungen, die sich im Rahmen der alten Auffassung von Berzelius bereits nur schwer erklären ließen, wurde das Ansehen der dualistischen Lehre stark erschüttert. Sie erhielt den Todesstoß, als es Dumas[2]) gelang, durch die Einwirkung von Chlor auf die Essigsäure in letzterer ein Wasserstoffatom durch Chlor zu ersetzen, also ein typisch elektropositives Atom durch ein solches ausgesprochen negativer Natur zu substituieren, ohne daß hierbei der Gesamtcharakter des vorliegenden Stoffes eine wesentliche Änderung erfuhr.

Durch Verallgemeinerung der bei der Essigsäure gemachten Erfahrungen gelangte Dumas zu seiner Typentheorie[3]), nachdem bereits früher Laurent[4]) in der Kerntheorie eine ähn-

1) Jahresb. über Fortschr. d. Chem. **11**, S. 44, 1832; **12**, S. 63, 1833.
2) Ann. chim. phys. (2) **73**, S. 73, 1839.
3) Ann. d. Chem. **33**, S. 179 u. 259, 1840.
4) Ann. chim. phys. (2) **61**, S. 125, 1836.

liche Auffassung vertreten hatte. Danach gibt es in der organischen Chemie „gewisse Typen, die bestehen bleiben, selbst wenn man an die Stelle des Wasserstoffs, den sie enthalten, ein gleiches Volumen von Chlor, Brom oder Jod bringt." Diesen Typen lassen sich alle organischen Körper unterordnen.

Hand in Hand hiermit geht die unitäre Anschauungsweise. Jede Verbindung ist ein in sich geschlossenes Ganzes. Das Verhalten eines Körpers ist gegeben durch Zahl und Lagerung der Atome und hängt nur unwesentlich von der elektrochemischen Natur der Substituenten ab.

Die unitäre Anschauung, die bald allgemeine Anerkennung erlangte und die Lehre von Berzelius so gut wie vollständig verdrängte, ist aber nicht weniger einseitig als letztere. Auch in diesem Falle liegt die Wahrheit in der Mitte. „Anstatt den Schluß zu ziehen, daß bei der chemischen Wechselwirkung neben polar (elektrisch), außerdem auch einheitlich (anziehend) wirkende Kräfte zur Geltung kommen, zog man es bis auf den heutigen Tag vor, im Gegensatz zu dem einseitig dualistischen Standpunkt von Berzelius sich einer nicht minder einseitigen unitarischen Anschauungsweise hinzugeben. Es ist möglich, daß erstere gegenwärtig, wo man den Erscheinungen der Elektrolyse wieder regeres Interesse zuwendet, mehr zu ihrem Rechte gelangen wird." Diese Worte von Nernst[1]) haben sich in der Forschung der neuesten Zeit, wie noch gezeigt werden soll, bereits zum Teil bewahrheitet.

Zur Klassifizierung der organischen Verbindungen schuf Gerhardt[2]) die rein formale Typentheorie. Zur Einordnung wurden folgende typische Substanzen verwandt: Wasserstoff H—H für die Kohlenwasserstoffe, Salzsäure H—Cl für die organischen Halogenverbindungen, Wasser H_2O für Alkohole, Äther und Säuren, Ammoniak NH_3 für organische Abkömmlinge dieses Körpers, die Amine u. s. f.

Die Typenlehre war nichts weiter als eine zweckmäßige Gruppierung der organischen Verbindungen. Gerhardt selbst

1) Theoret. Chemie, 2. Aufl. S. 273, 1898.

2) Ann. chim. phys. (3) **37**, S. 331, 1853.

verwahrt sich dagegen, daß seine Formeln irgend etwas über die Anordnung der Atome im Molekül aussagen sollten. Er faßt seine Typen nur als Klassifikationsprinzip auf, das dazu dienen soll, diejenigen Körper zusammenzufassen, welche in ihrer Konstitution Ähnlichkeiten miteinander aufweisen. Sie sollen nur Reaktionsformeln darstellen. Es ist Franklands Verdienst, durch die Aufstellung der Lehre von der Wertigkeit oder Valenz der chemischen Elemente die Grundlagen für eine Erklärung der organischen Verbindungen geschaffen und die leeren Formeln Gerhardts mit fruchtbarem Inhalt erfüllt zu haben.

Frankland[1]) beschäftigte sich zu jener Zeit vornehmlich mit dem Studium der sogenannten metallorganischen Verbindungen, jener interessanten Körper, in denen ein Metallatom in unmittelbarer Bindung mit organischen Radikalen steht. Als Beispiel sei das Zinkäthyl angeführt $Zn(C_2H_5)_2$, welches der Zusammensetzung nach den anorganischen Zinksalzen, z. B. dem Zinkchlorid zu Cl_2, entspricht. Bei dieser Gelegenheit fiel es Frankland auf, daß die untersuchten anorganischen Elemente sich stets gerade mit einer ganz bestimmten, für jedes Element charakteristischen Anzahl organischer Radikale zu vereinigen imstande sind. So fand er, daß z. B. für die Grundstoffe Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon sowohl in den metallorganischen wie auch in den anorganischen Verbindungen die Zahlen 3 und 5 vorherrschten. Um die aufgefundene Gesetzmäßigkeit zu erklären, stellte Frankland die Hypothese auf, daß der Grund für diese Tatsache in einer bestimmten Fundamentaleigenschaft der Atome, ihrem Sättigungsvermögen oder der Valenz zu suchen sei. „Merkwürdig bleibt die Tatsache“, sagt hierzu E. von Meyer[2]), „daß zur Begründung der Lehre von der Valenz nicht einfache Verbindungen der unorganischen Chemie, sondern die komplizierten, zusammengesetzten der organischen gedient haben. Die Gesetzmäßigkeit, die bei ersteren schon im

1) Ann. d. Chem. 85, S. 329, 1853.

2) Gesch. d. Chem. 2. Aufl., S. 277, 1895.

den multiplen Proportionen zum klaren Ausdruck gelangt war, und einfach abgelesen werden mußte, sollte erst mühsam aus den organischen Verbindungen entziffert werden."

In der Tat stellt ja die Valenzlehre einen Erklärungsversuch für das Gesetz der multiplen Gewichtsverhältnisse dar.

Die Ansichten Franklands, welche in erster Linie nur anorganische Verhältnisse in Betracht zogen, fanden zunächst wenig Beachtung. Erst als Kekulé die Nutzanwendung aus dieser Theorie auf den Kohlenstoff zog, wurde die Fruchtbarkeit des neuen Gedankens klar. War aus den Untersuchungen Franklands hervorgegangen, daß z. B. Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon drei- uud fünfwertig aufzutreten vermögen, d. h. vornehmlich das Bestreben haben, mit drei oder fünf anderen Atomen sich zu vereinigen, so zeigte Kekulé als erster in seiner denkwürdigen Abhandlung „Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und die chemische Natur des Kohlenstoffs", daß das Kohlenstoffatom vierwertig erscheine.[1])

„Betrachtet man die einfachsten Verbindungen dieses Elements, CH_4, CH_3Cl, CCl_4, $CHCl_3$, $COCl_2$, CO_2, CS_2 und CNH, so fällt es auf, daß die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst mögliche, als Atom erkannt haben, stets vier Atome eines ein- oder zwei eines zweiatomigen Elementes bindet, daß allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich vier ist. Dies führt zu der Ansicht, daß der Kohlenstoff vieratomig ist."

Als Einheit der Wertigkeit wird hierbei der Wasserstoff angenommen. Einwertig sind dann z. B. die Elemente Chlor, Brom, Jod, Fluor, Natrium, Kalium usw., als zweiatomig gelten Sauerstoff, Schwefel, Calcium, Zink usw., da sie sich mit zwei Atomen Wasserstoff, Chlor usw. zu vereinigen vermögen. Zu den dreiwertigen Elementen gehören unter anderem Stickstoff und Phosphor.

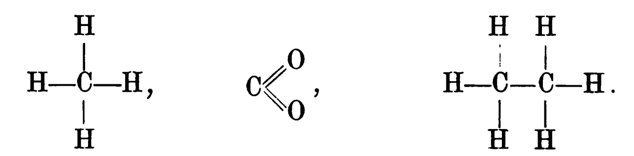
1) Ann. d. Chem. **106**, S. 129, 1858.

Indem Kekulé auch noch die weitere Annahme machte, daß mehrere Kohlenstoffatome miteinander ebenfalls zusammenzutreten vermögen, wobei im einfachsten Falle je eine Affinität von zwei sich bindenden Atomen abgesättigt wird, war die Grundlage für die Entwicklung der Strukturchemie geschaffen, die sich besonders auf dem Gebiete der organischen Verbindungen bewähren sollte.

Es sei noch erwähnt, daß unabhängig von Kekulé gleichzeitig auch Couper[1]) zu denselben Ergebnissen gelangte.

Durch die Anwendung der Franklandschen Lehre von der Wertigkeit der Elemente auf den Kohlenstoff, sowie besonders durch die Erkenntnis, daß den Atomen dieses Grundstoffes in hohem Maße die Fähigkeit zukomme, infolge von Selbstbindung mehrerer Atome kohlenstoffreichere Stoffe zu liefern, war man in den Stand gesetzt, für die meisten der näher untersuchten organischen Stoffe Strukturformeln aufzustellen, die nun nicht mehr nur reine Reaktions-, sondern wahre Konstitutionsformeln[2]) waren, indem sie unmittelbar über die Anordnung der Atome im Molekül etwas aussagten.

Stellt man die einfache Bindung zweier Valenzen durch einen Strich, die sogenannte „doppelte Bindung", wie sie z. B. zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff angenommen wurde, durch einen doppelten Strich dar, so gelangt man beispielsweise für das Methan (Grubengas) CH_4, die Kohlensäure CO_2 und das Aethan C_2H_6 zu folgenden Strukturformeln:



Auch Isomerieerscheinungen können mit Hilfe der Valenzlehre leicht gedeutet werden. So findet z. B. die Isomerie zwischen den beiden der Formel C_2H_6O entsprechenden Stoffen,

1) Ann. chim. phys. (3) **53**, S. 469, 1858.

2) Butlerow, Zeitschr. f. Chem. **1861**, S. 549.

Methyläther und Äthylalkohol strukturchemisch folgendermaßen ihren Ausdruck:

Da Äthylalkohol bei der Einwirkung von Salzsäure in ein Chlorid C_2H_5Cl übergeht, mithin ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom (OH-Gruppe) gleichzeitig gegen ein Chloratom ausgetauscht werden, muß von vornherein ein Sauerstoffatom mit einem Wasserstoffatom in unmittelbarer Bindung gestanden haben. Von den bei Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, Zweiwertigkeit des Sauerstoffes und Einwertigkeit des Wasserstoffes möglichen beiden Konstitutionsformeln für Stoffe der Zusammensetzung C_2H_6O:

```
        H     H                  H  H
        |     |                  |  |
I.  H—C—O—C—H,         II.  H—C—C—O—H,
        |     |                  |  |
        H     H                  H  H
```

muß demnach Formel II dem Alkohol, Formel I dem Äther zukommen, womit in der Tat sämtliche Umsetzungen der beiden Isomeren durchaus übereinstimmen.

Mit Hilfe der Valenztheorie war es ferner nicht nur möglich, die Isomeriefälle durch die Annahme einer verschiedenartigen Anordnung der Atome im Molekül befriedigend zu erklären, sondern auch neue Isomerieerscheinungen vermöge anderer Bindungsverhältnisse vorauszusagen. Sie feierte ihre größten Triumphe, als Kekulé[1]) auch die als „aromatische" Verbindungen bekannten Abkömmlinge des Benzols C_6H_6 auf Grund seiner ringförmigen Benzolformel

```
        C—H
      /   \\
H—C         C—H
    ||        |
H—C         C—H
      \   //
        C—H
```

zu erklären wußte. Auch heute noch herrscht die Lehre von der Wertigkeit der Elemente und die hierauf fußende Struktur-

1) Ann. d. Chem. 137, S. 129, 1866.

chemie zumal auf dem Gebiete der organischen Verbindungen unbestritten.

Die Aufstellung derartiger Konstitutionsformeln, wie sie vorstehend an einigen Beispielen gezeigt wurden, war nur unter der Voraussetzung möglich, daß die Valenz jedes Elementes eine konstante Größe darstellt.[1]) „Die Atomizität ist eine Fundamentaleigenschaft des Atoms, welche ebenso konstant und unveränderlich ist, als das Atomgewicht selbst. Es hieße sich des Wortes in durchaus abweichendem Sinne von dem bedienen, welchen ich ihm beilegte, als ich es vorschlug, wenn man annehmen wollte, daß die Atomizät variabel sei, und ein und derselbe Körper bald mit der einen, bald mit der anderen Atomizität funktionieren könne. Eine zweite Verwirrung rührt von der Definition her, welche man von der Atomigkeit geben wollte. Statt unter den verschiedenen Werten den zu wählen, der am besten, d. h. am einfachsten und vollständigsten alle Verbindungen erläutert, glaubte man die Atomizität als das größte Äquivalent oder das Maximum des Sättigungsvermögens definieren zu können.“

Mit diesen letzten Worten wendet sich Kekulé gegen die vornehmlich von Erlenmeyer in dessen „Lehrbuch der anorganischen Chemie“ vertretene Auffassung. Er selbst betrachtet zur Bestimmung der wahren Größe der Wertigkeit nur solche Verbindungen als maßgebend, die in dampfförmigem Zustande beständig sind. Alle anderen Körper, die mehr Valenzeinheiten zur Erklärung beanspruchten, als den aus der Gasdichte flüchtiger Verbindungen abgeleiteten Zahlen entsprach, wurden als „Molekülverbindungen“ den atomistischen gegenübergestellt. Zu ihrer Deutung mußten daher außer den gewöhnlichen Affinitäten noch besondere von Molekül zu Molekül wirkende Kräfte angenommen werden. Kennzeichnend für Molekülverbindungen war also, daß sie im dampfförmigen Zustande nicht unzersetzt beständig sind, sondern in ihre Bestandteile zerfallen.

---

1) Kekulé, Compt. rend. 58, S. 510, 1864.

Auf solche Weise gelangte Kekulé dazu, beispielsweise den Stickstoff und Phosphor auf Grund der Beständigkeit der Verbindungen NH_3 (Ammoniak) und PCl_3 (Phosphortrichlorid) als dreiwertige Elemente zu betrachten, da die anscheinend höherwertigen Abkömmlinge sich in der Hitze zersetzen. So zerfällt Chlorammonium bei höherer Temperatur in Ammoniak und Salzsäure: $NH_4Cl = NH_3 + HCl$, Phosphorpentachlorid in Trichlorid und freies Chlor: $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$. Die sauerstoffreichen Derivate wurden durch die Annahme gedeutet, daß die eintretenden Sauerstoffatome sich zwischen zwei andere Atome einschöben, so daß z. B. dem Phosphoroxychlorid $POCl_3$ die Formel $\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\!\!>P{-}O{-}Cl$ zukäme, der Phosphorsäure H_3PO_4 dementsprechend die Formel

$$P\begin{matrix}\diagup O{-}H \\ {-}O{-}O{-}H \\ \diagdown O{-}H\end{matrix}$$

eigen sei. Für diese Auffassung schien auch zu sprechen, daß in keiner der verschiedenen Phosphorsäuren mehr als drei OH-Gruppen mit einem Phosphoratom verbunden sind.

In ähnlicher Weise würde sich für den Schwefel unter Voraussetzung konstanter Zweiwertigkeit die Formel der Schwefelsäure zu

$$S\begin{matrix}\diagup O{-}O{-}H \\ \diagdown O{-}O{-}H\end{matrix}$$

ergeben, in der mithin mehrere Sauerstoffatome kettenförmig miteinander verbunden wären. Auch hier ließe sich wieder anscheinend als Beweis für diese Auffassung geltend machen, daß in den verschiedenen Säuren des Schwefels nie mehr als zwei OH-Gruppen auf ein Schwefelatom kämen.

Diese Lehre stieß bald auf Widerspruch. In der Tat lassen sich ja z. B. die Umsetzungen der Phosphorverbindungen unter der Annahme unveränderlicher Dreiwertigkeit nur gezwungen darstellen. Aus dem Pentachlorid, einer Molekülverbindung, entsteht leicht das Oxychlorid, dem, wie bereits erwähnt, wegen

seiner Beständigkeit im Dampfzustande die atomistische Struktur zukommen würde:

$$\begin{matrix} & Cl & & & Cl \\ & / & & & / \\ P & —Cl \cdot Cl_2 & \rightarrow & P & —O—Cl \\ & \backslash & & & \backslash \\ & Cl & & & Cl \end{matrix}$$

wodurch die engen Beziehungen der beiden Stoffe vollständig verwischt wären. Bald darauf wurde ferner das Phosphorpentafluorid PF_5 bekannt, eine auch in gasförmigem Zustande unzersetzte Verbindung, in welcher fünf einwertige Atome mit einem Phosphoratom verbunden waren. Durch diesen Befund war die Fünfwertigkeit des Phosphors unzweifelhaft erwiesen.

Zu diesen Beobachtungen kamen noch andere, längst bekannte Tatsachen. Der Stickstoff vermag sich mit dem Sauerstoff in verschiedenen Atomverhältnissen zu vereinigen, so daß er in dem Stickoxyd NO zwei, in der salpetrigen Säure N_2O_3 drei, im Stickstoffdioxyd NO_2 vier und in der Salpetersäure N_2O_5 fünf Valenzen abzusättigen scheint. Der Kohlenstoff bildet mit dem Sauerstoff die beiden Verbindungen Kohlenoxyd CO und Kohlensäure CO_2, tritt also das eine Mal mit zwei, das andere mit vier Valenzen auf.

Auf Grund aller dieser Ergebnisse gelangte man zur Aufstellung der Theorie der wechselnden Valenz. Danach sollte ein und dasselbe Element von Fall zu Fall verschiedene Wertigkeit besitzen. Auf eine Erörterung der Gründe, warum ein solcher Wechsel einträte, und wie es überhaupt möglich wäre, daß er statthaben könnte, ließ man sich nicht ein. Man begnügte sich mit der Erklärung, daß z. B. das Kohlenstoffatom im Falle des Kohlenoxyds zwei-, im Falle der Kohlensäure vierwertig sei.

Da diese Annahme auf überaus einfache Weise die Schwierigkeiten behob, die für die Erklärung chemischer Verbindungen bei Annahme eines unveränderlichen Sättigungsvermögens auftraten, gelang es ihr leicht, die alte Anschauung Kekulés zu stürzen. Die Lehre des Wechsels der Atomigkeit dürfte wohl auch heute noch von weitaus der größten Zahl der Chemiker als bestbegründet anerkannt werden.

Trotzdem besteht diese Theorie durchaus zu Unrecht[1]), und zwar aus dem einfachen Grunde, weil sie überhaupt keinen wissenschaftlichen Erklärungsversuch darstellt, sondern weiter nichts ist als eine bloße Umschreibung des Gesetzes der multiplen Proportionen.

„Da es das Ziel aller Naturforschung ist, die wechselvollen Erscheinungen auf die in ihnen wirksamen unveränderlichen Größen so zurückzuführen, daß jede Erscheinung sich als notwendige Folge der Beschaffenheit dieser unveränderlichen Größen und ihrer wechselseitigen Beziehungen darstellt, so ist klar, daß die chemische Forschung sehr wesentlich gefördert würde, wenn es gelänge zu beweisen, daß die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen sich mit Notwendigkeit ergäbe aus einem unveränderlichen Sättigungsvermögen der Atome und den äußeren Umständen, unter welchen dieselben miteinander in Wechselwirkung treten. Der Versuch, aus der hypothetischen Annahme einer konstanten Sättigungskapazität, eines unveränderlichen chemischen Wertes der Atome, die erfahrungsgemäß in der Zusammensetzung der Verbindungen vorkommenden Regelmäßigkeiten zu erklären, ist der erste notwendige Schritt auf diesem Wege.

Die entgegengesetzte, ebenfalls zunächst hypothetische Annahme, das Sättigungsvermögen sei veränderlich, ist dagegen zunächst kein Versuch zu einem Fortschritte, denn ein solcher würde erst vorliegen, wenn man über die Ursache dieser Veränderlichkeit eine Hypothese zu bilden suchte. Dieser Unterschied ist oft nicht gehörig beobachtet worden. Während einige Forscher bemüht waren, aus der Annahme eines unveränderlich den Atomen zukommenden Sättigungsvermögens die wechselnden Atomverkettungen nach einem einheitlichen Gesichtspunkt herzuleiten, glaubten andere genug getan zu haben, wenn sie den Atomen eines bestimmten Elementes in der einen Verbindung diesen, in der anderen jenen beliebigen chemischen Wert beilegten; je nachdem ihnen dieser oder jener Wert am besten

---

[1]) Hinrichsen, Valenzlehre, S. 15, Stuttgart bei Enke 1902.

geeignet erschien, für die Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen eine sogenannte „Erklärung“ zu geben.

Es wurde dabei übersehen, daß eine vermittels beliebiger Annahmen durchgeführte willkürliche Deutung nicht für einen wissenschaftlichen Erklärungsversuch gelten kann, vielmehr nichts weiter ist als ein Ausdruck unserer Unkenntnis des ursächlichen Zusammenhanges der Erscheinungen. Ein Erklärungsversuch würde voraussetzen, daß die Verschiedenheit der einem und demselben Elemente in verschiedenen Verbindungen beigelegten chemischen Werte auf eine bestimmte Ursache zurückgeführt werde.“[1])

„Da die Atome sich, soweit unsere Forschung reicht, bisher in vielen wesentlichen Dingen als durchaus konstant und unveränderlich gezeigt haben, so ist es zweckmäßig, die Atome zunächst und bis zum Beweise des Gegenteils als unveränderliche Größen zu betrachten und den Versuch zu machen, die wechselnde Zusammensetzung der chemischen Verbindungen aus einem unveränderlichen chemischen Werte der Atome und den veränderlichen äußeren Umständen herzuleiten, unter welchen dieser zur Geltung kommt oder mehr oder weniger in seiner Wirkung beeinträchtigt wird.“[2])

Schon aus diesen kurzen Betrachtungen geht zur Genüge hervor, daß die Annahme einer wechselnden Wertigkeit kaum darauf Anspruch machen kann als Theorie zu gelten. Allerdings zu der alten Auffassung Kekulés können wir aus den bereits früher hiergegen vorgebrachten Gründen nicht mehr zurückkehren. Jedoch bleibt ja noch als dritte Möglichkeit die von Kekulé zwar befehdete, aber nicht widerlegte Auffassung Erlenmeyers, daß jedem Elemente ein bestimmtes maximales Sättigungsvermögen zukommt. Nur wenn wir diese Annahme machen und gleichzeitig Gründe dafür auffinden können, warum in bestimmten Verbindungen dieses Maximum nicht erreicht ist, kann von einer wirklichen Theorie der Valenz die Rede sein.

---

1) Lothar Meyer, Moderne Theorien d. Chem. 5. Aufl. S. 336, 1884.

2) ebenda S. 338.

„Wie die Tragkraft eines Magneten nicht durch ein beliebiges Gewicht, das ihm zufällig anhängt, gemessen wird, sondern nur durch das Maximum, das er zu tragen vermag, so wird das Sättigungsvermögen eines Atoms nicht bestimmt durch die Anzahl von anderen Atomen, die es in irgend einer beliebigen Verbindung fesselt, sondern nur durch die größte Anzahl, die es überhaupt zu binden vermag.“[1])

Dieses Maximum ist natürlich für jedes elementare Atom eine konstante Größe. Unterscheidet man zwischen maximalem Sättigungsvermögen eines Atomes und dem in einer vorliegenden Verbindung gerade betätigten Substitutionswerte, so zeigt sich, daß die ganze Streitfrage über Unveränderlichkeit oder Wechsel der Wertigkeit im wesentlichen nur ein Streit um Worte war, indem man zwei verschiedene Begriffe mit dem einen Worte „Valenz“ bezeichnete. Das maximale Sättigungsvermögen ist konstant, der gerade erreichte Substitutionswert von äußeren Umständen abhängig, also wechselnd.[2])

Die Auffindung von solchen äußeren Umständen, welche die Anzahl der in einer Verbindung betätigten Affinitäten eines Atomes zu beeinflussen imstande sind, ist nun in der Tat möglich. Und zwar kommen hierfür in erster Linie Gestalt des Atomes, Temperatur und elektrochemisches Verhalten in Betracht.

Die Bemerkung, daß die Gestalt des Atomes auf den Substitutionswert eines Elementes von Einfluß sein kann, ist zuerst von van't Hoff[3]) gemacht worden.

Stellt man sich ein unregelmäßig gestaltetes, nicht kugelförmiges Atom vor, so wird jede Abweichung von der Kugelgestalt stärkere Anziehung nach bestimmten Richtungen bewirken, d. h. die Anzahl der von einem Atom betätigten Valenzen wird von seiner Form abhängen.

Nach den Anschauungen der kinetischen Theorien befinden

1) Lothar Meyer a. a. O.
2) Hinrichsen a. a. O. S. 19.
3) Ansichten über organ. Chem., S. 3. Braunschweig 1871.

sich aber ferner die Atome nicht im Zustande der Ruhe, sondern schwingen um gewisse Gleichgewichtslagen. Auch diese Schwingungen werden von Einfluß auf die Wertigkeit sein können. Denn einerseits vermögen bei größeren Schwingungsweiten andere Atome sich nicht so sehr zu nähern, die Anziehung wird um so schwächer, je lebhafter die Eigenbewegungen des betreffenden Elementaratomes sind, andererseits werden die einzelnen Valenzen weniger scharf ausgeprägt sein, indem Nebenaffinitäten gegen die Hauptanziehungsrichtungen zurücktreten.

Nach den kinetischen Vorstellungen werden nun solche stärkeren Schwingungen im allgemeinen durch Temperaturerhöhung bewirkt. Aus dem Dargelegten folgt daher, daß bei höheren Temperaturen die Elemente unter Umständen eine niedrigere Wertigkeit besitzen müssen als bei tieferen. Umgekehrt ist zu erwarten, daß bei Erniedrigung der Temperatur möglicherweise vorher übersehene Valenzen auftreten können.

Diese Folgerungen stehen mit der Erfahrung durchaus im Einklang. Als Beispiele seien nur die verschiedenen Fälle von Dissoziationen angeführt. Das Chlorammonium zersetzt sich bei höheren Wärmegraden in Ammoniak und Salzsäure $NH_4Cl = NH_3 + HCl$, Phosphorpentachlorid zerfällt in Trichlorid und freies Chlor $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$, d. h. von den für gewöhnlich betätigten Affinitäten des Stickstoffs oder Phosphors treten bei Erhöhung der Temperatur zwei vollständig in den Hintergrund. Besonders interessant und lehrreich liegen die Verhältnisse bei Elementen wie Quecksilber, Jod usw., deren Dampf bei genügend hohen Temperaturen nachweislich aus einzelnen Atomen besteht (s. S. 140), die also unter diesen Umständen jede Bindefähigkeit überhaupt verlieren.

In noch höherem Grade als die Temperatur vermag das elektrochemische Verhalten auf die Wertigkeit eines Elementes einzuwirken, und hier ist denn auch der Punkt, an welchem die lange vernachlässigte Theorie von Berzelius wieder einsetzen und eine Neugestaltung der Valenzlehre herbeiführen konnte. Während die Theorie der Wertigkeit in ihrer ursprünglichen, aus der Typentheorie abgeleiteten Form nur die in

chemischen Verbindungen zutage tretenden rein quantitativen Beziehungen der Elemente zueinander berücksichtigte, führte die Berücksichtigung der Berzeliusschen Lehre zu dem Satze: Der in einer Verbindung erreichte Substitutionswert eines Elementes hängt nicht nur ab von der Atomigkeit, d. h. dem maximalen Sättigungsvermögen, welches das betreffende Element überhaupt betätigen kann, sondern ist in ebenso hohem Grade bedingt durch die rein qualitativen, elektrochemischen Beziehungen zwischen den Komponenten, die zu der Verbindung zusammengetreten sind.[1])

Die erste Bemerkung über einen Zusammenhang zwischen elektrochemischem Charakter und Wertigkeit dürfte wohl von Blomstrand[2]) herrühren, der zu folgenden Ergebnissen gelangte: „Es läßt sich kaum übersehen, daß ein vorherrschend positives oder negatives Element, wenn es mit voller Kraft positiv oder negativ wirkt, immer die niedrigste Sättigungsstufe einnimmt.“ Je deutlicher also ein Element seine elektrochemische Natur zeigt, um so weniger Valenzen betätigt es in der betreffenden Verbindung. Als Beispiel seien die Halogene angeführt. „Wenn die Haloide Cl, Br, J wirklich halogen (salzbildend) wirken, d. h. entschieden negativ, so sind sie auch entschieden einatomig.“ Also in denjenigen Stoffen, in welchen die negativen Halogene unmittelbar mit einem elektropositiven Metallatom zusammengetreten sind, erscheinen sie stets einwertig. Verbinden sie sich hingegen mit dem noch stärker negativen Sauerstoff, so bilden sie den positiveren Teil des Moleküls und suchen daher in einer Form aufzutreten, in der ihre Negativität weniger stark ausgesprochen ist. Dies ist nach der Hypothese von Blomstrand der Fall, wenn sie in höherwertigem Zustande in eine Verbindung eingehen. In der Tat vermögen ja die Halogene beim Zusammentreten mit Sauerstoff bis zu 7 Affinitäten zu betätigen, und zwar sind die entstehenden Verbindungen um so beständiger, je höhere Wertigkeitsstufen das Halogen annimmt.

1) Hinrichsen a. a. O. S. 21.

2) Chemie d. Jetztzeit, 1869, S. 217 u. 243.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Schwefel. Dieses Element wirkt am stärksten negativ, wenn es, wie in Sulfiden oder dem Schwefelwasserstoff, mit zwei Valenzen sich betätigt. Demzufolge besteht eine Verbindung der Formel SO, in der also ein zweiwertiges Schwefelatom mit dem negativeren Elemente Sauerstoff vereinigt wäre, nicht. Die Verbindungen SO_2 und SO_3, in denen der Schwefel als vier- und sechwertiges Element sich zeigt, sind dagegen existenzfähig, da der vierwertige und in noch höherem Maße der sechswertige Schwefel weniger negative, also positivere Eigenschaften aufweisen.

Aus dem zuletzt gesagten ergibt sich, daß wir in der Tat imstande sind, äußere Umstände aufzufinden, welche bewirken können, daß ein Atom nicht immer sein maximales Sättigungsvermögen betätigt. Die Verbindungen, in denen weniger Affinitäten abgesättigt sind, als der Maximalvalenz entspricht, werden als „ungesättigte" bezeichnet. Solche Stoffe sind in vielen Fällen bekannt. Körper, bei denen eine unpaare Anzahl von Affinitäten „frei" ist, wären z. B. das Stickoxyd NO und das Stickstoffdioxyd NO_2, das Chlordioxyd ClO_2, das Wolframpentoxyd WCl_5 (das Wolfram besitzt die Maximalvalenz 6), u. a. m. Eine paare Anzahl unbetätigter Affinitäten finden sich z. B. bei Quecksilber und Kadmium, deren Dampf aus einzelnen Atomen besteht, die also im dampfförmigen Zustande nullwertig erscheinen, während sie sonst zweiwertig sind, ferner im Phosphortrichlorid, dem Schwefeldioxyd und dem Kohlenoxyd.

Von den ungesättigten Verbindungen der organischen Chemie wird bei späterer Gelegenheit noch die Rede sein (s. S. 103).

Bedeutend größeren Schwierigkeiten begegnet man aber, wenn man den Versuch macht, auch die von Kekulé als Molekülverbindungen bezeichneten Stoffe im Rahmen der Valenzlehre zu deuten, also für diejenigen Körper eine strukturchemische Erklärung zu finden, welche mehr Affinitäten zu betätigen scheinen, als dem Maximum entspricht. Wenn auch die Anzahl der heute noch als Molekülverbindungen aufgefaßten Stoffe gegenüber der von Kekulé angenommenen Zahl sehr verringert ist, läßt sich diese Einteilung doch nicht vollständig

entbehren, da man sonst gezwungen wäre, unverhältnismäßig hohe Werte der Valenz z. B. zur Erklärung der kristallwasserhaltigen Verbindungen, der Halogendoppelsalze u. a. anzunehmen. In diesem Sinne sagt Blomstrand[1]): „Übrigens kann die Annahme von molekularen Verbindungen nicht für überflüssig gehalten werden. Man hat ihre Existenz angenommen, seitdem man die materiellen Körper als chemische Verbindungen auffassen lernte. Man wird sie wahrscheinlich immer annehmen müssen, obgleich seit den Errungenschaften der letzten Jahrzehnte in mehr und mehr beschränkter Zahl. Es ist die Hauptaufgabe der modernen Chemie geworden, die früher mehr oder minder entschieden molekular aufgefaßten Verbindungen atomistisch, d. h. aus der Sättigungskapazität der Grundstoffe zu erklären."

Das Bestreben, die Klasse der Molekülverbindungen zu beseitigen, erscheint durchaus berechtigt, denn diese Einteilung in atomistische und molekulare Verbindungen bildet einen der schwersten Einwände, die überhaupt gegen die Lehre von der Wertigkeit gemacht werden können. Der einzige Unterschied, welcher zwischen beiden Körperklassen überhaupt aufgefunden werden konnte, liegt nämlich eben darin, daß zur strukturchemischen Deutung der Molekülverbindungen mehr Valenzen erforderlich wären, als dem für gewöhnlich angenommenen Maximalwerte der Valenz entspricht. Die Trennung wird also nur der Valenzlehre zuliebe durchgeführt. Von neueren Versuchen, diese Schwierigkeit zu umgehen, seien an dieser Stelle nur kurz die Arbeiten Werners[2]) erwähnt (s. auch S. 157).

Um eine Systematik der Molekülverbindungen zu ermöglichen, führt Werner die Koordinationszahl[3]) ein, d. h. die Grenzzahl, welche angibt, wie viele Atome in unmittelbarer Bindung mit einem bestimmten anderen Elementaratom unabhängig von der Valenzzahl stehen können. Diese Koordina-

1) a. a. O. S. 126.

2) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete d. anorg. Chemie, Braunschweig b. Vieweg, 1905.

3) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, S. 267, 1893.

tionszahl beträgt in weitaus den meisten Fällen vier oder sechs. Nehmen wir z. B. das Eisenchlorid, so erscheint das Molekül $FeCl_3$ zunächst gesättigt, es besitzt aber noch die Fähigkeit, mit drei an sich gleichfalls gesättigten Molekülen Chlorkalium zu der Verbindung $FeCl_3 \cdot 3KCl$ zusammenzutreten.[1])

„Es wird nun angenommen, daß in dieser Verbindung der Zusammenhalt der einzelnen Moleküle dadurch bedingt wird, daß das Eisenatom auch nach Absättigung der drei Valenzen die Fähigkeit besitzt, mit drei weiteren negativen Radikalen in direkte Bindung zu treten. Es wird also angenommen, daß in obiger Verbindung sämtliche sechs Chloratome mit dem Eisenatom verbunden sind, daß in derselben ein Radikal $FeCl_6$ vorhanden ist, dessen Existenz in der Eigenschaft des Eisens, in direkter Bindung mit sechs Atomen zu stehen, in der Koordinationszahl sechs ihre Erklärung findet. Die Koordinationszahl soll somit eine Eigenschaft der Atome zum Ausdruck bringen, welche es ermöglicht, die sogenannten Molekülverbindungen auf wirkliche Bindungen zwischen ganz bestimmten Atomen zurückzuführen.“[2])

Daß gerade die Zahl sechs eine so wesentliche Rolle spielt, erklärt Werner aus räumlichen Gründen. Nimmt man an, das betreffende Atom sei ein materieller Punkt und die anderen mit ihm unmittelbar verbundenen Atome befänden sich auf einer um das Hauptatom beschriebenen Kugel, so könne, da der Raum beschränkt sei, im Gleichgewichtszustande nur eine bestimmte Anzahl von Atomen dort Platz finden. Diese Grenzzahl sei eben die Koordinationszahl. Beträgt sie sechs, so ist die einfachste Annahme die einer oktaëdrischen Anordnung, für vier die einer symmetrischen Lagerung in einer Ebene. Die Koordinationszahl steht also nur in Beziehung zu dem Raume, den die Atome einnehmen, und hat mit der Valenz, die ungeändert bestehen bleibt, nichts zu tun. In der vorher

1) Vgl. dagegen Hinrichsen und Sachsel, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, S. 81, 1904.

2) ebenda **12**, S. 36, 1893.

erwähnten Verbindung $FeCl_6K_3$ bleibt das Eisenatom dreiwertig, die sechs Chloratome zusammen sechswertig.

Mit Hilfe dieser Annahme gelang es *Werner* in der Tat, die verwickelten Erscheinungen auf dem Gebiete der Molekülverbindungen nach verschiedenen Richtungen hin aufzuklären.

Immerhin mußte, wie ohne weiteres einleuchtet, die Feststellung der Maximalvalenz nach all diesem recht unsicher sein. Glücklicherweise bot sich aber bald ein neuer, unabhängiger Weg dar, auf welchem man zu einer Klassifizierung der unorganischen Stoffe gelangen konnte, das *periodische System der chemischen Elemente*.

Sechste Vorlesung.

Noch auf einem anderen Gebiete als dem der chemischen Verbindungen war die Autorität von Berzelius in der Folgezeit stark erschüttert worden, nämlich auf dem seiner Atomgewichtsbestimmungen. Schon im Jahre 1815 hatte Prout[1]) eine Hypothese aufgestellt, nach welcher die Atomgewichte aller Elemente, bezogen auf das des Wasserstoffes als Einheit, ganze Zahlen darstellten und so als Vielfache des Wertes dieses Grundstoffes erschienen. Diese Tatsache legte die Annahme nahe, daß der Wasserstoff das schon von den Alten gesuchte Urelement sei, durch dessen verschiedenartige Kondensationen sich die übrigen Grundstoffe gebildet hätten. Der Streit um diese Hypothese, die sogleich bei ihrer Veröffentlichung großes Aufsehen in der wissenschaftlichen Welt hervorrief, hatte den praktischen Erfolg, daß er zu einer großen Reihe von Neubestimmungen der Verbindungsgewichte Anlaß gab.

Gegen die Annahme der Proutschen Hypothese sprachen in erster Linie einige Atomgewichtsbestimmungen von Berzelius, welcher beispielsweise für den Kohlenstoff die Zahl 12,12 erhalten hatte. Es erregte daher nicht geringes Aufsehen, als Liebig und Redtenbacher[1]) für dieses Element nachwiesen, daß die Analyse von Berzelius gewisse Fehlerquellen enthielt und der wahre Wert des Verbindungsgewichtes genau 12,00 betrüge, mithin das Atomgewicht auch des Kohlenstoffes eine ganze Zahl darstellte. Der von Liebig und Redtenbacher gefundene Wert wurde sodann durch die folgenden Bestimmungen von Dumas und Stas[2]) sowie von Erdmann

1) Ann. Philos. **6**, S. 321, 1815; **7**, S. 111, 1816.
2) Ostwald Klassiker Nr. 66. Pettenkofer, S. 11.
3) Ann. d. Chem. **38**, S. 161, 1841.

und Marchand[1]) bestätigt. Es war erklärlich, daß man auf Grund der Feststellung eines verhältnismäßig so großen Fehlers in der Untersuchung von Berzelius nunmehr auch den übrigen Zahlen dieses Forschers großes Mißtrauen entgegenbrachte, jedoch, wie sich bald erwies, durchaus zu Unrecht, denn weitere merkliche Fehler waren in seinen Messungen nicht aufzufinden.

Die Proutsche Hypothese mußte daher wieder fallen gelassen werden, zumal nachdem Stas[2]) in seinen klassischen Untersuchungen über die Verbindungsgewichte der wichtigsten Elemente gezeigt hatte, daß die Annahme von ganzen Zahlen für die Atomgewichte keineswegs allgemein statthaft sei. Auch in neuester Zeit, wo manche der Stasschen Zahlen besonders auf Grund der Untersuchungen von Richards[3]) und seinen Schülern erhebliche Abänderungen erfahren mußten, hat sich die Annahme der Ganzzahligkeit der Atomgewichte nicht aufrecht erhalten lassen.

Trotzdem finden wir, nachdem einmal in der Veröffentlichung Prouts die Frage der wechselseitigen Beziehungen von Atomgewichten aufgerollt war, zahlreiche Versuche, die dahin zielten, genetische Zusammenhänge zwischen den Elementen der unorganischen Chemie zu ermitteln.

So zeigte, um nur ein Beispiel anzuführen, Döbereiner[4]) im Jahre 1829 in Fortsetzung früherer Studien, daß es gewisse „Triaden", Gruppen von je drei Elementen gäbe, deren bezeichnendes Merkmal darin bestände, daß die Eigenschaften des mittleren Elementes, z. B. das Atomgewicht oder das spezifische Gewicht, das arithmetische Mittel zwischen den entsprechenden Eigenschaften der beiden endständigen Elemente bildete. Solche Triaden sind z. B. die Halogene Chlor, Brom und Jod, die Alkalien Lithium, Natrium und Kalium, die Erdalkalien Cal-

1) Journ. f. prakt. Chem. **23**, S. 159, 1841.

2) Oeuvres compl. 3 Bde. Brüssel 1894.

3) S. z. B. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, Bd. 3, S. 2767, 1907 sowie Journ. de chimie physique **6**, Nr. 1, S. 92, 1908.

4) Poggend. Ann. **15**, S. 301, 1829.

cium, Strontium und Barium, ferner die Elemente Schwefel, Selen, Tellur usw. Betrachtet man beispielsweise die Atomgewichte der Alkalien (nach ihren heutzutage angenommenen Werten: Li = 7, Na = 23, K = 39), so zeigt sich, daß das Atomgewicht des Natriums das arithmetische Mittel der Werte für Lithium und Kalium ist: $\frac{7+39}{2} = 23$.

In ähnlicher Weise faßte im Jahre 1858 Pettenkofer[1]) einige natürliche Gruppen von chemischen Grundstoffen zusammen und suchte zahlenmäßige Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Grundstoffe auf, trotzdem er das Mißtrauen, das Berzelius bis zu seinem Tode der Proutschen Hypothese entgegen brachte, vollauf würdigte. „Berzelius aber hat sich nie mit dem Gedanken befreunden können, er hält die Übereinstimmung für etwas zufälliges, und ereifert sich bei jeder Gelegenheit gegen das Multiplenfieber, wie er es halb scherzend, halb ärgerlich nennt. Diese entschiedene Haltung von Berzelius hat aber der Wissenschaft sehr viel genützt, und nichts geschadet, selbst wenn die Hypothese Prouts sich mit der Zeit vollständig bewähren sollte. Man muß bedenken, wie gefährlich für die jugendliche, kaum erst dem Keime entsprossene Pflanze der quantitativ experimentellen Chemie es gewesen wäre, wenn man gleich auf die ersten Beobachtungen hin eine Hypothese, die doch nur das Kind dieser Beobachtungen war, das Recht eingeräumt hätte, die Mutter unbedingt zu beherrschen. Es wäre die Verpflichtung weggefallen, nach besseren Methoden zu suchen; man hätte höchst wahrscheinlich alle Experimentzahlen in der Art korrigiert, daß man sie auf jene Zahl herab- oder hinaufgesetzt hätte, welche der Proutschen Hypothese am nächsten stand. Hierdurch hätten wir sicher eine vorlaute Spekulation und viele unrichtige Zahlen erhalten. So fand z. B. Berzelius anfänglich die Zahl für das Eisen 27,2. Diese wäre sicher auf 27 herab korrigiert worden. Aber später fanden Stromeyer und Wackenroder die Zahl von Berzelius zu niedrig. Ebendavon überzeugte sich Fuchs bei

1) Ann. Chem. **105**, S. 187, 1858. Ostwalds Klassiker Nr. 66.

seiner Eisenprobe, welche, auf das Äquivalent des Kupfers gestützt, die Zahl des Eisens auf 28 erhob. In neuester Zeit veranlaßte Berzelius selbst eine Revision seiner Zahl durch die Chemiker Svanberg und Norlin, welche sie zwischen 27,91 und 28,07 fanden. Fast ebenso fanden sie Erdmann und Marchand zwischen 27,97 und 28,05. Wäre die Proutsche Hypothese als Wahrheit angenommen gewesen, hätte man sich schwerlich die Mühe gegeben, das Experiment so sehr zu vervollkommnen.

Hätte Berzelius das Ansehen des kunstgerechten Experimentes nicht so sehr aufrecht erhalten, wie nachteilig hätte sicher die sogenannte Naturphilosophie unseres Jahrhunderts, die zugleich mit Berzelius in Blüte kam, ihn aber nicht überdauerte, auf die Entwicklung der Chemie eingewirkt, wieviel Positives wäre durch das Negative jener Spekulationsweisen hingehalten worden. Was fast in den meisten anderen Naturwissenschaften zur Plage geworden ist, wurde in der Chemie kaum empfunden. Zudem befand sich Berzelius auf einem gewissen Rechtsboden, wenn er die Proutsche Hypothese negierte und die Wahrscheinlichkeit, welche in ihr liegt, als Zufälligkeit betrachtete. Erstlich ist kein Grund vorhanden, warum alle Äquivalentzahlen gerade Multipla der Wasserstoffzahl sein sollten, und dann widerstrebten einige, wie z. B. das Chlor, hartnäckig jedem experimentellen Beweisversuche. Überdies mußte die Annahme Berzelius', daß die Näherung an gerade Multipla von der Wasserstoffzahl etwas zufälliges sei, durch die Kleinheit dieser Zahl sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen."

Pettenkofer wendet sich sodann gegen die allgemeine Verwendbarkeit der Triadenregel, wie sie von Doebereiner und später von Gmelin aufgestellt worden ist.

„Daß das Äquivalentgewicht eines Körpers zwischen zwei ihm sehr ähnlichen mitten inne liegt, ist gewiß nur etwas Zufälliges. Denn mit demselben Recht, als man die Zahlen von Chlor, Brom und Jod, ferner von Calcium, Strontium und Baryum vergleicht, könnte man auch Fluor, Chlor und Brom, ferner Magnesium, Calcium und Strontium vergleichen, wo

dann ein derartiges Zahlenverhältnis durchaus nicht zum Vorschein kommt, während doch auch hier die mittleren Glieder mittlere physikalische und chemische Eigenschaften zeigen."

Dagegen glaubte Pettenkofer bessere Gesetzmäßigkeiten auffinden zu können, indem er die Differenzen zwischen den Atomgewichten chemisch nahestehender Elemente in Betracht zog. Vergleicht man nämlich beispielsweise die abgerundeten Atomgewichte der Gruppe Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, denen nach damaliger Auffassung die Zahlen Mg = 12, Ca = 20, Sr = 44 und Ba = 66 zukamen, so zeigt sich, daß die Differenz der beiden erstgenannten Werte 8, der beiden folgenden je 24 beträgt. Hieraus schloß Pettenkofer, daß die so genommenen Differenzen innerhalb beliebiger Gruppen verwandter Grundstoffe stets gleich wären oder einfache Multipla des betreffenden Wertes darstellten. Als weiteres Beispiel diene die Reihe Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, denen damals die Atomgewichte 8, 16, 40 und 64 zugeschrieben wurden. Auch hier treten wieder die Zahlen 8 und $24 = 3 \cdot 8$ als Differenzen auf. Ähnliches gilt ferner für die Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium mit den Werten der Atomgewichte Li = 7, Na = 23 und K = 39, bei welchen also die Differenz jedesmal $16 = 2 \cdot 8$ beträgt.

Die Beobachtungen Pettenkofers haben mit den früher erwähnten Annahmen zahlenmäßiger Beziehungen zwischen den Atomgewichten chemischer Grundstoffe das gemein, daß sie auf einzelne Gruppen von Elementen beschränkt blieben. Eine umfassende Gesetzmäßigkeit für sämtliche Grundstoffe wurde erst erkannt, als Lothar Meyer[1]) und Mendelejeff[2]) unabhängig voneinander und gleichzeitig das periodische System der Elemente in seiner auch heute noch gültigen Gestalt veröffentlichten.[3])

Die Grundlagen, auf denen sich das periodische System aufbaut, lassen sich kurz in folgender Weise zusammenfassen:

1) Modern. Theor. d. Chemie 1. Aufl., S. 135, 1864.

2) Ostwalds Klassiker Nr. 68.

3) S. auch Newlands, Chem. News, **10**, S. 59, 1864.

Ordnet man die chemischen Grundstoffe nach steigenden Atomgewichten an, so zeigt sich, daß nach Verlauf einer bestimmten Anzahl anderer Elemente Grundstoffe auftreten, deren physikalische und chemische Eigenschaften im wesentlichen eine Wiederholung derjenigen des ursprünglichen Elementes von niedrigerem Atomgewicht darstellen. Mit anderen Worten: bei der Anordnung nach steigenden Atomgewichten finden sich nach bestimmten Perioden Elemente, die gewissen typischen Grundstoffen in allen hauptsächlichen Eigenschaften entsprechen. Die Eigenschaften eines Elementes sind demnach abhängig von seinem Atomgewicht.

In der folgenden Tabelle ist die zweite von Mendelejeff gegebene Zusammenstellung wiedergegeben, die mit der gleichzeitigen Fassung Lothar Meyers völlig übereinstimmt.

Reihe	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII
	—	—	—	RH_4	RH_3	RH_2	RH	—
	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
1.	H							
2.	Li	Be	B	C	N	O	F	
3.	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4.	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
5.	Cu	Zn	—	—	As	Se	Br	
6.	Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	—	Ru, Rh, Pd
7.	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
8.	Cs	Ba	Di	Ce	—	—	—	
9.	—	—	—	—	—	—	—	
10.	—	—	Er	La	Ta	W	—	Os Ir Pt
11.	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	
12.	—	—	—	Th	—	Ur	—	

Wenn auch die periodische Anordnung der Elemente zunächst bei den Chemikern keine günstige Aufnahme fand — so wurde z. B. Newlands[1]) der boshafte Rat erteilt, die Grundstoffe doch lieber nach ihren Anfangsbuchstaben zusammenzustellen —, so gelang es doch bald, der neuen Auffassung allgemeine Anerkennung zu erzwingen.

1) Vgl. Rudorf, Das period. System, S. 29.

Um die zwischen gewissen Grundstoffen bestehenden Ähnlichkeiten nicht zu verwischen, war es erforderlich, an einigen Stellen der Anordnung Lücken zu lassen. So wäre es z. B. verfehlt gewesen, das Arsen an die unmittelbar hinter dem Zink befindliche freie Stelle zu setzen, da hierdurch die Verwandtschaft des Arsens zum Phosphor, die sich in der Zusammensetzung der meisten Verbindungen dieser beiden Grundstoffe kundgibt, nicht zum Ausdruck kommen würde. Vielmehr würde das Arsen bei einer derartigen Anordnung mit dem Aluminium zusammenstehen, während es sich doch von diesem in allen wesentlichen Eigenschaften unterscheidet. Aus diesem Grunde erschien es zweckmäßig, an den dem Aluminium und Silicium entsprechenden Stellen ebenso wie vorher hinter dem Bor Lücken zu lassen.

Mendelejeff wagte es daraufhin, neue Elemente, die er mit Ekabor (Eb), Ekaaluminium (Ea) und Ekasilicium (Es) bezeichnete, vorauszusagen, die in jene Lücken hineinpassen sollten, und deren Eigenschaften er daher aus ihrer Stellung im System durch den Vergleich mit den benachbarten Grundstoffen bis in Einzelheiten erschließen konnte. Es bedeutete einen großen Triumph für die neue Einteilung der chemischen Grundstoffe, als in der Tat später neue Elemente entdeckt wurden, deren Eigenschaften in geradezu überraschender Weise sich mit den Voraussagen Mendelejeffs deckten. Diese Elemente waren das dem Ekabor entsprechende Scandium (aufgefunden von Nilson[1]) 1879), das Gallium (im Jahre 1875 von Lecoq de Boisbaudran[2]) entdeckt), welches dem Ekaaluminium, endlich das Germanium (Winkler[3]) 1886), das dem Ekasilicium entsprach. Als Beispiel seien die Voraussagen von Mendelejeff für das Germanium und die gefundenen Werte für dieses Element zusammengestellt.

Ekasilicium:	Germanium:
Atomgewicht 72	Atomgewicht 72,3
Spez. Gewicht 5,5	Spez. Gewicht 5,469

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, S. 554, 1879.

2) Compt. rend. **81**, S. 493, 1875.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, S. 210, 1886.

vorhergesagt:		aufgefunden:	
Atomvolumen	13	Atomvolumen	13,2
Zusammensetzung d. *Oxydes*	EsO_2	Zus. des Oxydes	GeO_2
Spez. Gewicht	4,7	Spez. Gewicht	4,703
Chlorid	$EsCl_4$	Chlorid	$GeCl_4$
flüssig, Siedep. wohl unter	100°	flüssig, Siedepunkt	86°
Dichte des Chlorids	1,9	Dichte	1,9
Fluorid	$EsFl_4$	Fluorid	$GeFl_4 . 3\,H_2O$
nicht gasförmig		weiße feste Masse	
Äthylverbindung	$EsAe_4$	Äthylverbindnng	$Ge(C_2H_5)_4$
Siedepunkt	160°	Siedepunkt	160°
Spez. Gewicht	0,96	Spez. Gewicht etwas unter dem des Wassers.	

War somit einerseits die Berechtigung der Lücken im ursprünglichen System erwiesen, so mußten andererseits, ebenfalls um natürliche Gruppen nicht auseinander zu reißen, manche alte Atomgewichte halbiert bzw. verdoppelt werden. So bot also die Stellung eines Elementes im periodischen System ein neues, sehr wesentliches Kriterium für die wahre Größe der relativen Atomgewichte dar, während man sich bei den früher angeführten Kennzeichen zur Entscheidung zwischen verschiedenen möglichen Werten (Isomorphismus, Atomwärme) stets nur auf einzelne Gruppen von Grundstoffen hatte beschränken müssen.

Eine weitere Anregung bot das periodische System auch insofern, als sich die Notwendigkeit herausstellte, einzelne Elemente, welche nicht in die Anordnung Mendelejeffs und Lothar Meyers hineinpaßten, von neuem auf ihre Verbindungsgewichte zu untersuchen. Das lehrreichste Beispiel hierfür bieten die Grundstoffe Tellur und Jod dar. Ersteres zeigt große Ähnlichkeit in seinen Eigenschaften mit denen des Schwefels und Selens, wie denn auch seit längeren Zeiten diese drei Elemente als Triade zusammengefaßt wurden. So ist z. B. ein Tellurwasserstoff TeH_2, ferner ein Tellursäureanhydrid TeO_3 bekannt, die durchaus in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Schwefelwasserstoff und dem Schwefeltrioxyd entsprechen. Andererseits ist das Jod in seinem Verhalten den beiden Halogenen Chlor und Brom so ähnlich, daß an der Zusammen-

gehörigkeit dieser drei Elemente ebenfalls nicht gezweifelt werden kann. Man sollte also erwarten, daß das Jod ein höheres Atomgewicht als das Tellur besitzen müsse, falls die erwähnten Beziehungen des Tellurs zum Schwefel und Selen, andererseits des Jods zum Chlor und Brom im periodischen System zum Ausdruck kommen sollten. Es erschien daher in hohem Maße auffällig, daß nach den damals vorliegenden Bestimmungen das Verbindungsgewicht des Tellurs höher gefunden war als des Jods. Infolgedessen sind seit jener Zeit eine ganze Reihe von Neubestimmungen dieser Konstanten ausgeführt worden.

Die Frage ist bis auf den heutigen Tag noch nicht endgültig entschieden. Mit der größten Sorgfalt ausgeführte Analysen verschiedener Forscher, die nach verschiedenen Verfahren arbeiteten, haben übereinstimmend für das Tellur die Zahl 127,6 ergeben, während als sicherster Wert für das Atomgewicht des Jods 126,97 angenommen wurde. Dagegen hat in allerneuester Zeit Marckwald[1]) für das Tellur in sehr gewissenhaften Messungen die Zahl 126,85 erhalten, wonach also das Jod hinter das Tellur zu stehen käme. Zur endgültigen Entscheidung sind jedenfalls noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Eine ähnliche Schwierigkeit wie im Falle Tellur-Jod bot sich bei der Einreihung der von Rayleigh und Ramsay[2]) entdeckten Edelgase der Atmosphäre in das periodische System dar.

Im Jahre 1895 machten die beiden letztgenannten Forscher die Beobachtung, daß Stickstoff, welcher aus der Atmosphäre nach vorheriger Entfernung der übrigen damals bekannten Luftbestandteile gewonnen war, in seiner Dichte einen etwas höheren Wert aufwies als das auf rein chemischem Wege aus Stickstoffverbindungen dargestellte Gas. Während nun das letztere beim Überleiten über gewisse Stoffe wie Magnesium, Bor, Titan usw. bei Rotgluthitze vollständig chemisch gebunden

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, S. 4730, 1907.

2) Chem. News **71**, S. 51, 1895.

wurde, zeigte sich, daß bei gleicher Behandlung der aus der Luft dargestellte Stickstoff nicht vollkommen absorbiert wurde, sondern einen kleinen Gasrest unangegriffen hinterließ. Auf diese Weise wurde das Argon entdeckt. Man hat diese Entdeckung als den Triumph der dritten Dezimale bezeichnet, da die vorerwähnten Dichteunterschiede zwischen atmosphärischem und chemischem Stickstoff nur in der dritten Dezimale auftraten.

Der Auffindung des Argons folgte die Entdeckung der übrigen in der atmosphärischen Luft, wenn auch nur in äußerst geringen Beträgen vorhandenen Gase Helium, Neon, Krypton und Xenon. Das Helium war bereits früher auf spektralanalytischem Wege in der Sonne beobachtet worden. Alle genannten Gase teilen mit dem Argon die Eigenschaft, mit den übrigen bekannten Elementen keinerlei Verbindungen eingehen zu können. Auf Grund dieses Verhaltens wurde auch der Name Argon (aus dem Griechischen ἄργον gleich untätig) gewählt. Die Atomgewichte werden von Ramsay und Travers[1]) zu He = 4, Ne = 20, Ar = 40, Kr = 82, Xe = 128 angegeben.

Denkt man sich mit Lothar Meyer die Grundstoffe auf einer um einen Zylinder beschriebenen Schraubenlinie aufgetragen, so lassen sich die Edelgase auf Grund der angeführten Atomgewichte bequem als Gruppe für sich zwischen der achten und ersten Gruppe des periodischen Systemes einfügen. Nur das Argon (40) besitzt ein höheres Atomgewicht als das Kalium (39), während dem Calcium auf Grund neuerer Untersuchungen die Zahl 40,1[2]) zukommt. Um die Unregelmäßigkeit im Falle der Elemente Argon-Kalium aufzuklären, hat man öfter die elementare Natur des Argons in Zweifel gezogen[3]) und ihm z. B. die Formel N_3 zugeschrieben. Demgegenüber hat Ramsay[4]) hervorgehoben, daß das optische Brechungs-

---

1) Proc. Roy. Soc. **67**, S. 329, 1901.

2) Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, S. 72, 1900. Hinrichsen, Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, S. 311, 1901; **40**, S. 746, 1902. Richards, Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, S. 271, 1902.

3) Vgl. Hinrichsen, Valenzlehre S. 50, 1902.

4) Chem. News **74**, S. 260, 1896.

vermögen des Gases kleiner sei als das des Stickstoffs, während die Formel N_3, nach welcher sich das Argon zum Stickstoff verhalten würde wie das Ozon zum Sauerstoff, das Gegenteil erwarten ließe. Auch an eine Verunreinigung des Argons durch Stickstoff, wodurch die Dichte zu niedrig gefunden werden würde, ist nicht zu denken, da mehrere Prozente Stickstoff vorhanden sein müßten, um die Zahl des Argons in dem beobachteten Maße zu hoch erscheinen zu lassen, während bereits 0,1 % Stickstoff spektralanalytisch mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Hier liegt also anscheinend zurzeit noch ein schwacher Punkt des periodischen Systemes vor.

Trägt man auch noch das neuerdings entdeckte Radium, das sich leicht in das periodische System einfügen läßt, in die Zusammenstellung ein, so erhält man für die bekannteren Elemente, von denen nur der Wasserstoff fortgelassen ist, die folgende Anordnung (s. S. 77):

Die den Namensbezeichnungen der Elemente beigefügten Werte der Atomgewichte sind auf die Zahl 16,00 für den Sauerstoff als Einheit bezogen.

Zu dieser Einheit kam man auf folgende Weise: die Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff verhalten sich nach den zur Zeit genauesten Messungen wie 1 : 15,88 oder 1,0076 : 16,00. Man erhält daher zwei verschiedene Tabellen der Atomgewichte, je nachdem man als Einheit $H = 1$ oder $O = 16$ benutzt. Im letzteren Falle sind sämtliche Werte im Verhältnis 1,0076 : 1 oder 16 : 15,88 größer. Wenn nun auch für die meisten analytischen Berechnungen die Anwendung auf ganze Zahlen abgerundeter Atomgewichte durchaus genügt, da die durch die Vernachlässigung der meist geringfügigen Dezimalen bedingten Ungenauigkeiten im allgemeinen von niedrigerer Größenordnung sind als die in den angewandten analytischen Verfahren liegenden Fehler, so hat doch in vielen Fällen die Verwendung zweier Arten von Atomgewichten zu Unzuträglichkeiten geführt. Beispielsweise waren Verwechslungen dadurch möglich, daß bei der Berechnung physikalischer Konstanten, in welche das Molekulargewicht einer Verbindung einging, wie z. B.

Molekularvolumen, molekulare Gefrierpunktserniedrigung usw., von denen später noch die Rede sein wird (s. S. 111), von verschiedenen Forschern verschiedene Molekulargewichte benutzt

	0	I	II	III	IV	V	VI	VIII	VIII
1.	He 4,0	Li 7,03	Be 9,1	B 11,0	C 12,00	N 14,01	O 16,00	F 19,0	—
2.	Ne 20	Na 23,05	Mg 24,36	Al 21,1	Si 28,4	P 31,0	S 32,06	Cl 35,45	—
3.	A 39,9	K 39,15	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Mn 55,0	Fe 55,9 Ni 58,7 Co 59,0
4.	—	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72,5	As 75,0	Se 79,2	Br 79,96	—
5.	Kr 81,8	Rb 85,5	Sr 87,6	Y 89,0	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96,0	—	Ru 101,7 Rh 103,0 Pd 106,5
6.	—	Ag 107,93	Cd 124,4	In 115	Sn 119,0	Sb 120,2	Te 127,6	J 126,97	—
7.	X 128	Cs 132,9	Ba 137,4	La 138,9	Ce 140,25		—	—	—
8.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9.	—	—	—	Yb 173,0	—	Ta 181	W 184	—	Os 191 Ir 193,0 Pt 194,8
10.	—	Au 197,2	Hg 200,0	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208,0	—	—	
11.	—	—	Ra 225	—	Th 232,5	—	U 238,5	—	

wurden, die Werte also nicht ohne weiteres vergleichbar waren. Ferner seien noch die in der Maßanalyse häufig verwendeten

sogenannten Normallösungen erwähnt, deren Gehalt an gelösten Stoffen in bestimmtem Verhältnis zu deren Molekulargewicht steht. Nimmt man an, daß etwa eine Lösung von einer Fabrik bezogen wäre, welche die auf Wasserstoff als Einheit berechneten Atomgewichte den Einwagen für die betreffenden Normallösungen zugrunde legt, während eine andere Lösung aus einer anderen Fabrik entnommen wäre, welche von Sauerstoff als Grundlage der Atomgewichte ausgeht, so würden, wenn es sich z. B. um Normallösungen von Natronlauge und Salzsäure handelt, nicht mehr gleiche Raummengen der beiden Flüssigkeiten einander entsprechen.

Um derartige Übelstände zu vermeiden, hat man sich entschlossen, allgemein eine Einheit der Atomgewichte anzunehmen, und zwar hat sich bei einer internationalen Rundfrage die überwiegende Mehrzahl der befragten Chemiker für den Sauerstoff entschieden. Die Gründe hierfür sind im wesentlichen die gleichen, die bereits Berzelius (s. S. 33) angeführt hat, vor allem also der, daß die weitaus meisten Atomgewichte mit Hilfe ihrer Sauerstoffverbindungen bestimmt worden sind, auch bei denjenigen Elementen, welche wie z. B. das Chlor fähig sind, sich ebenfalls mit dem Wasserstoff zu verbinden. Hierbei ist zu bedenken, daß das Verhältnis der Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff durchaus nicht absolut feststeht, sondern durch eine Neubestimmung leicht etwas verändert erscheinen kann. Dies würde für die auf die Sauerstoffeinheit bezogenen Werte der Atomgewichte weiter nichts zu sagen haben. Wendet man jedoch den Wasserstoff als Grundlage an, so würden sämtliche Atomgewichte und alle damit zusammenhängenden physikalischen Konstanten usw. umgerechnet werden müssen, sobald das Verhältnis Sauerstoff zu Wasserstoff ein anderes wird. Ferner ist als Vorzug der Sauerstoffeinheit noch hervorzuheben, daß bei ihrer Benutzung die meisten Atomgewichte viel näher an ganzen Zahlen liegende Werte erhalten als bei Bezug auf die Wasserstoffeinheit. Die durch Abrunden auf ganze Zahlen bei analytischen Rechnungen begangenen Fehler sind demnach kleiner als bei Annahme der Wasserstoffeinheit.

Es sei besonders bemerkt, daß trotz dieser zuletzt erwähnten annähernden Ganzzahligkeit der Atomgewichte die Proutsche Hypothese nach den neuesten Bestimmungen doch nicht wieder anzunehmen ist, da die hauptsächlichsten alten Widersprüche, z. B. die Werte für Chlor, Calcium usw. bestehen bleiben. Dagegen hat das Bestreben, einen genetischen Zusammenhang zwischen den chemischen Grundstoffen festzustellen, dazu geführt, andere zahlenmäßige Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente aufzufinden. So hat z. B. Stransky[1]) auf die folgenden Regelmäßigkeiten aufmerksam gemacht:

Betrachtet man die abgerundeten Atomgewichte der ersten Vertikalreihe des periodischen Systems, welche die Alkalimetalle Lithium (7), Natrium (23), Kalium (39), Rubidium (85) und Cäsium (133), ferner die Edelmetalle Kupfer (63,6), Silber (108) und Gold (197) enthält, so lassen sich die Atomgewichte der höheren Glieder durch diejenigen des Lithiums und des Natriums in folgender Weise ausdrücken: Es ist

Lithium	$1 \cdot 7 = 7$	
Natrium	$4 \cdot 7 - 5 = 23$	$1 \cdot 23 = 23$
Kalium	$7 \cdot 7 - 10 = 39$	$2 \cdot 23 - 7 = 39$
Kupfer	$11 \cdot 7 - 15 = 62$	$3 \cdot 23 - 7 = 62$
Rubidium	$15 \cdot 7 - 20 = 85$	$4 \cdot 23 - 7 = 85$
Silber	$19 \cdot 7 - 25 = 108$	$5 \cdot 23 - 7 = 108$
Cäsium	$23 \cdot 7 - 30 = 131$	$6 \cdot 23 - 7 = 131$
Gold	$35 \cdot 7 - 45 = 200$	$9 \cdot 23 - 7 = 200$

Wenn auch derartige Berechnungen nur den Wert von Kuriositäten haben, so ist die Möglichkeit, solche Beziehungen zwischen den Gliedern einer Gruppe des periodischen Systems herauszurechnen, immerhin bemerkenswert. An der zweiten Tabelle, in welcher die höheren Glieder unmittelbar als Funktionen der beiden Anfangsglieder erscheinen, ist deutlich sicht-

1) Monatshefte f. Chemie **10**, S. 19, 1889. Rudorf, Das period. System S. 89, 1904.

bar, daß zwischen dem Cäsium und Gold entsprechend den Lücken im periodischen System zwei Elemente fehlen, deren Atomgewichte sich in ähnlicher Weise zu etwa 154 und 177 berechnen würden.

Delauney[1]) hat ferner für die Horizontalreihen des periodischen Systems folgende rechnerische Beziehung herausgefunden. Betrachten wir die ersten beiden Horizontalreihen des periodischen Systems mit Einschluß der Edelgase, so finden wir folgende Elemente:

Helium	Lithium	Beryllium	Bor	Kohlenstoff
Neon	Natrium	Magnesium	Aluminium	Silicium
	Stickstoff	Sauerstoff	Fluor	
	Phosphor	Schwefel	Chlor.	

Für die erste Reihe gilt die Beziehung:

$$\begin{aligned} He + F &= 4 + 19 = 23 = Na \\ Li + O &= 7 + 16 = 23 = Na \\ Be + N &= 9 + 14 = 23 = Na \\ B + C &= 11 + 12 = 23 = Na \end{aligned}$$

Nehmen wir die ersten beiden Reihen zusammen, so erhalten wir in ähnlicher Weise wiederum durch Addition der Atomgewichte des ersten und letzten, zweiten und vorletzten Elementes usw. annähernd das Atomgewicht des Kaliums 39:

$$\begin{aligned} He + Cl &= 4 + 35 = 39 = K \\ Li + S &= 7 + 32 = 39 \\ Be + P &= 9 + 31 = 40 \\ B + Si &= 11 + 28 = 39 \\ C + Al &= 12 + 27 = 39 \\ N + Mg &= 14 + 24 = 38 \\ O + Na &= 16 + 23 = 39 \\ F + Ne &= 19 + 20 = 39 \end{aligned}$$

Größere Bedeutung ist hingegen einer in neuerer Zeit veröffentlichten Arbeit beizumessen, in welcher A. L. Bernoulli[2])

1) Chem. News **81**, S. 70, 1900.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, S. 551, 1907.

auf thermodynamischer Grundlage unter gewissen aus der kinetischen Gastheorie entnommenen Voraussetzungen eine Formel ableitet, nach der sich für den Zwischenraum von 1 bis 240 etwa 100 Atomgewichte berechnen, mit welchen die Werte der heute bekannten Grundstoffe eine bemerkenswerte Übereinstimmung, in den meisten Fällen selbst in den Dezimalen, aufweisen.

Betrachten wir nunmehr das periodische System in seinen Einzelheiten, indem wir die ursprüngliche, von Lothar Meyer und Mendelejeff gegebene Form (s. S. 71) zugrunde legen, so fällt zunächst auf, daß sich acht Vertikalreihen von Elementen ergeben, die sich in ihrem chemischen Verhalten charakteristisch voneinander unterscheiden. Entsprechend der Schreibweise der vorher wiedergegebenen Tabelle kann man innerhalb jeder Vertikalreihe zwischen einer Hauptgruppe (linksstehende Elemente) und einer Nebengruppe (rechts geschriebene Grundstoffe) unterscheiden.

Sieht man von dem Wasserstoff, welcher eine besondere Stellung in dem System einnimmt, ab, so umfaßt die erste Gruppe die Alkalien, von welchen die drei Elemente Kalium, Rubidium und Cäsium größere Ähnlichkeit miteinander besitzen als mit dem Natrium. Dieses Element bildet nach der Mendelejeffschen Schreibweise das erste Glied der Nebengruppe, welcher außerdem noch die Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold angehören.

In der zweiten Vertikalreihe finden wir die Erdalkalien Calcium, Strontium und Baryum, während das nahe verwandte Magnesium die Nebengruppe mit den Metallen Zink, Cadmium und Quecksilber einleitet.

Die dritte Gruppe beginnt mit dem Bor, dem sich einige seltene Erden anschließen. Die Nebengruppe des Aluminiums wurde, wie bereits erwähnt, im Jahre 1875 durch die Entdeckung des Galliums, des von Mendelejeff vorausgesagten Ekaaluminiums, vervollständigt. In der Kohlenstoffgruppe findet sich als Anfangsglied der Nebenreihe das Silicium, als höhere Glieder die Metalle Zinn und Blei. Zur fünften Gruppe gehörte

der Stickstoff nebst den Metallen Vanadin, Niob und Tantal, während die Nebengruppe des Phosphors noch die Grundstoffe Arsen, Antimon und Wismuth umschließt.

Dem Sauerstoff folgen die Metalle Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran, als Nebengruppe Schwefel, Selen und Tellur. Die siebente Gruppe bilden die Halogene Fluor, Chlor, Brom, Jod. Ferner findet sich in dieser Reihe auch noch das Mangan, das seine Zugehörigkeit zu dieser Gruppe durch die Zusammensetzung einiger Verbindungen, z. B. des übermangansauren Kaliums $KMnO_4$, welches dem überchlorsauren Kalium $KClO_4$ entspricht und mit ihm isomorph ist, erkennen läßt. Die achte Gruppe der Mendelejeffschen Anordnung endlich enthält drei Triaden von Elementen, die des Eisens, des Palladiums und des Platins.

Der wesentliche Vorzug des periodischen Systems besteht darin, daß, wie bereits angedeutet, sämtliche Eigenschaften der Grundstoffe durch ihre Stellung im System bedingt sind. Am deutlichsten zeigt sich dieses Verhältnis in der Valenz. Legen wir dem Vergleiche aus den früher erörterten Gründen das maximale Sättigungsvermögen der Atome zugrunde, so zeigt sich, daß die Wertigkeit entsprechend der Gruppennummer von einer Vertikalreihe zur anderen stets um 1 wächst. So sind die Alkalimetalle einwertig, die Erdalkalien zweiwertig, der Stickstoff weist in dem Anhydrid der Salpetersäure N_2O_5 die Maximalvalenz 5 auf, das Chlor in dem Oxyd Cl_2O_7 den Wert 7. Diese Werte der Maximalvalenz zeigen sich durchweg in den Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff. Wasserstoffverbindungen, die erst von der vierten Gruppe an größere Beständigkeit besitzen, sind dagegen dadurch gekennzeichnet, daß die hierin betätigten Affinitäten von einer Vertikalreihe zur anderen stets um eins abnehmen. Auffallend erscheint, daß von der vierten Gruppe ab die Summe der von jedem Elemente gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff betätigten Affinitäten in allen Fällen 8 beträgt. So ist, um nur ein Beispiel anzuführen, der Schwefel in seinem höchsten Sauerstoffderivat, dem Schwefelsäureanhydrid SO_3, sechswertig, gegen Wasser-

stoff im Schwefelwasserstoff H_2S zweiwertig. Die Summe beider Zahlen ist also acht (s. S. 157).

Hervorzuheben ist ferner, daß der Kohlenstoff gegen Sauerstoff und Wasserstoff die gleiche Wertigkeit vier aufweist. Hieraus erklärt sich, daß gerade auf dem Boden der organischen Chemie infolge der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms die Strukturlehre ihre nachhaltigsten Erfolge zu verzeichnen hat.

Gleichzeitig vermag die zentrale Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System noch in anderer Hinsicht die Sonderstellung zu erklären, welche gerade dieses Element in hervorragendem Maße zur Bildung der verschiedensten Abkömmlinge, der organischen Stoffe, befähigt. Die wichtigste Eigenschaft, welche hierzu erforderlich war, ist nämlich das in besonders hohem Grade ausgesprochene Selbstbindevermögen dieses Grundstoffes. Auch diese Eigentümlichkeit ist auf Grund der periodischen Anordnung zu erwarten. Zieht man nämlich das elektrochemische Verhalten der Elemente in Betracht, so findet man, daß durch das System hindurch eine allmähliche Abstufung von den stark elektropositiven Alkalimetallen zu den stark elektronegativen Halogenen stattfindet. Die in der Mitte der Anordnung stehenden Grundstoffe, zumal der Kohlenstoff, sind elektrochemisch indifferent. Im Sinne der alten Auffassung von Berzelius bedeutet dies, daß die Atome des Kohlenstoffs je einen gleichstarken positiven und negativen Pol besitzen, demnach leicht imstande sind, mit anderen Atomen desselben Elementes zusammenzutreten.

Daß der Kohlenstoff auch vor den übrigen Gliedern der gleichen Vertikalreihe durch ein besonders großes Selbstbindevermögen sich auszeichnet, und z. B. nicht auch eine vollständige Siliciumchemie in ähnlicher Weise wie die Kohlenstoffchemie der organischen Verbindungen sich aufbauen läßt, findet seine Erklärung in der Tatsache, daß im allgemeinen innerhalb der Vertikalreihen des periodischen Systems mit steigendem Atomgewicht eine Verstärkung des elektropositiven Charakters der betreffenden Elemente zu bemerken ist. So ist das Rubi-

dium und Cäsium stärker elektropositiv als das Kalium, in der Reihe Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut nimmt die metallische Natur der einzelnen Grundstoffe mit steigendem Atomgewicht ersichtlich zu, wie z. B. aus der abnehmenden Beständigkeit der Wasserstoffverbindungen innerhalb dieser Reihe hervorgeht.

Die durch die periodische Anordnung zum Ausdruck kommende Zusammengehörigkeit verschiedener Grundstoffe läßt ferner Schlüsse auf die Konstitution der Verbindungen auch aus dem Gebiete der anorganischen Chemie zu. So folgt z. B. aus der Verwandtschaft des Siliciums, Zinnes und Bleies mit dem Kohlenstoff, daß entsprehend der Strukturformel des Kohlendioxyds unter Zugrundelegung der Vierwertigkeit $\mathrm{C}\begin{array}{l}/\!\!/\mathrm{O}\\ \backslash\!\!\backslash\mathrm{O}\end{array}$ die Formeln der Oxyde der drei anderen Elemente $\mathrm{Si}\begin{array}{l}/\!\!/\mathrm{O}\\ \backslash\!\!\backslash\mathrm{O}\end{array}$, $\mathrm{Sn}\begin{array}{l}/\!\!/\mathrm{O}\\ \backslash\!\!\backslash\mathrm{O}\end{array}$ und $\mathrm{Pb}\begin{array}{l}/\!\!/\mathrm{O}\\ \backslash\!\!\backslash\mathrm{O}\end{array}$ zu schreiben sind. Aus dieser Betrachtungsweise ergibt sich demnach, daß z. B. das Bleidioxyd gewissermaßen als Anhydrid einer Bleisäure H_2PbO_3 entsprechend der Kohlensäure H_2CO_3 oder H_4PbO_4 entsprechend der Orthokieselsäure H_4SiO_4, nicht aber als Superoxyd, wie es gewöhnlich bezeichnet wird, aufzufassen ist. Denn dies würde voraussetzen, daß die Verbindung als wahres Superoxyd, vom zweiwertigen Blei abgeleitet, die Formel $\mathrm{Pb}\begin{array}{l}/\mathrm{O}\\ \;\vdots\\ \backslash\mathrm{O}\end{array}$, also eine Kette von zwei Sauerstoffatomen etwa wie das Baryumsuperoxyd $\mathrm{Ba}\begin{array}{l}/\mathrm{O}\\ \;|\\ \backslash\mathrm{O}\end{array}$ besitzen, mithin bei der Einwirkung von Säuren Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 liefern müßte, was nicht der Fall ist. Dagegen wird die oben gegebene Formel eines Bleidioxydes z. B. durch die Löslichkeit des Körpers in Kalilauge wahrscheinlich gemacht.

Noch eine weitere Schlußfolgerung läßt sich aus der Abhängigkeit der Wertigkeit von der Stellung im periodischen

System ziehen. Wie wir vorher gesehen haben, ist in den Gruppen IV bis VII die Summe der Wertigkeiten gegen Sauerstoff und Wasserstoff stets gleich acht. Es wäre demnach zu erwarten, daß in der achten Gruppe, welche in der Schreibweise Lothar Meyers bei Auftragung der Elemente auf einer um einen Zylinder laufenden Schraubenlinie die Verbindung zwischen der siebenwertigen Halogengruppe und der einwertigen Reihe der Alkalimetalle bildet, neben den achtwertigen Grundstoffen (z. B. Osmium oder Ruthenium) auch noch nullwertige Elemente sich finden. Dies ist in der Tat der Fall, wenn man, wie dies wohl allgemein neuerdings geschieht, die von Rayleigh und Ramsay[1]) entdeckten Edelgase nicht als Gruppe für sich, sondern als Nebengruppe der achten Vertikalreihe auffaßt. Wie schon früher angeführt, sind diese Elemente ja nicht imstande, irgendwelche Verbindungen einzugehen.

Von anderen Eigenschaften der Elemente, welche mit dem Atomgewichte, also der Stellung im periodischen System in naher Beziehung stehen, sei neben der bereits besprochenen Atomwärme, dem Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht, vor allem das Atomvolumen genannt. Bezeichnet man den von einem Gramm eines beliebigen Stoffes eingenommenen Raum als spezifisches Volumen, so würde das Produkt aus Atomgewicht und spezifischem Volumen, das Atomvolumen, ein Ausdruck des von einem Grammatom des betreffenden Grundstoffes eingenommenen Raumes sein. Die Messung dieser Größe gestaltet sich sehr einfach, wenn man überlegt, daß das spezifische Volumen der reziproke Wert des spezifischen Gewichtes, also des Gewichtes von 1 ccm des betrachteten Stoffes ist. Bezeichnet man das spezifische Gewicht eines Elementes mit D, sein spezifisches Volumen mit V und sein Atomgewicht mit A, so ergibt sich die Beziehung $V = \frac{1}{D}$, und das Atomvolumen $A \cdot V$ wird gleich $\frac{A}{D}$. Wie zuerst Lothar

1) a. a. O. s. S. 74.

Meyer[1]) im Jahre 1870 nachwies, sind nun die Atomvolumina der chemischen Elemente in auffallender Weise von dem Atomgewichte abhängig, das heißt: trägt man, wie dies in der beigefügten Abbildung 1 geschehen ist, die Atomgewichte auf der einen, die Atomvolumina auf der anderen von zwei sich rechtwinklig schneidenden Geraden auf, so erhält man durch Verbinden der den einzelnen Elementen in dieser schaubildlichen Darstellung entsprechenden Punkte eine Schaulinie, welche deutlich periodischen Charakter zeigt. Die Alkalimetalle liegen an den höchsten Stellen, die Metalloide im Allgemeinen an den aufsteigenden Ästen. Bemerkenswert ist ferner, daß nahe verwandte Elemente wie Kalium, Rubidium und Cäsium; Calcium, Strontium, Baryum; Schwefel, Selen, Tellur oder Chlor, Brom und Jod annähernd auf je einer Geraden liegen.

Auch noch für einige andere Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt usw. hat sich eine periodische Abhängigkeit von den Atomgewichten der betreffenden Elemente auffinden lassen.

Aus alledem geht hervor, daß das periodische System vorzüglich zur Klassifizierung der chemischen Grundstoffe geeignet ist. Es bildet gleichzeitig ein Mittel, um die auf anderen Wegen gefundenen Atomgewichte zu kontrollieren, indem in vielen Fällen auf Grund dieser Anordnung Anregungen zu Neubestimmungen dieser Konstanten gegeben wurden. Vor allem aber legt die Auffindung der eigentümlichen genetischen Beziehungen, wie sie im periodischen Systeme zwischen den einzelnen Elementen durch die periodische Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Größe der Atomgewichte zum Ausdruck gelangen, den Gedanken an eine allmähliche Entwicklung der Grundstoffe aus irgend einer Urmaterie überaus nahe. Diese Frage des Urstoffes, welche seit der Aufstellung der Proutschen Hypothese eine so greifbare Gestalt angenommen hatte, war auch nach ihrer Widerlegung durch die Atomgewichtsbestim-

1) Ann. d. Chem. VII. Suppl.-Band S. 354, 1870.

mungen von Stas zwar nicht völlig aus dem Vorstellungskreise der Chemiker verschwunden, aber doch ziemlich in den Hintergrund getreten. Erst durch die Entdeckung des periodischen Systems der Elemente war von neuem der Anstoß gegeben, der Entstehung der chemischen Grundstoffe nachzuforschen. Von den hierauf abzielenden Versuchen wird später noch die Rede sein.

Siebente Vorlesung.

Während die Strukturchemie auf anorganischem Gebiete aus Gründen, die bei Besprechung der neueren Theorie der Lösungen noch zu erörtern sein werden, keine erheblichen Erfolge zu verzeichnen hatte, vor allem schon deshalb, weil bei anorganischen Verbindungen Isomerieerscheinungen verhältnismäßig selten sind, erfuhr sie in der organischen Chemie bald bedeutsame Erweiterungen und Veränderungen. Wieder waren es Fälle von Isomerie von organischen Verbindungen, die eine solche Erweiterung der Konstitutionslehre erforderlich machten.

Die Isomerieerscheinungen, um die es sich hier handelte, waren rein physikalischer, und zwar optischer Art.[1]) Im Jahre 1808 hatte Malus[2]) die Beobachtung gemacht, daß Licht, welches von undurchsichtigen oder durchsichtigen Körpern reflektiert wird, gewisse Eigenschaften aufweist, welche es von gewöhnlichem Lichte unterscheiden. Es wird durch die Reflektion „polarisiert“. Die Eigenschaften des polarisierten Lichtes kann man sich auf folgendem Wege veranschaulichen: Läßt man Licht unter einem Einfallswinkel von 57° auf einen an der Rückseite geschwärzten Spiegel von gewöhnlichem Glase auffallen und den reflektierten Strahl unter dem gleichen Winkel auf einen zweiten ebensolchen Spiegel auftreffen, so kann man je nach der Stellung des zweiten Spiegels ein verschiedenes Verhalten des zweimal reflektierten Lichtes beobachten. Bezeichnet man die durch den einfallenden und reflektierten Strahl gelegte, auf der Oberfläche des Spiegels senkrecht stehende Ebene als Einfallsebene, so zeigt der

1) Vgl. Mamlock, Mathemat. Enzyklopädie, Leipzig bei Teubner 1906 V, 6, II. Stereochemie, S. 355.

2) Pasteur, Über die Asymmetrie organischer Verbindungen, 1860, Ostwalds Klassiker Nr. 28, 1891.

Versuch, daß der ursprüngliche Lichtstrahl auch von dem zweiten Spiegel noch weiter zurückgeworfen wird, wenn die Einfallsebene des Lichtes am ersten und zweiten Spiegel die gleiche ist. Man kann den so reflektierten Lichtstrahl z. B. auf einem an geeigneter Stelle angebrachten Schirme als hellen Fleck sichtbar machen. Dreht man nun aber den zweiten Spiegel um den vom ersten Spiegel zurückgeworfenen Lichtstrahl als Achse, so daß der Einfallswinkel des Strahles auf dem zweiten Spiegel 57° bleibt, so beschreibt der helle Fleck auf dem Schirme einen Kreis. Während jedoch in dem vorerwähnten Falle, bei welchem die Einfallsebenen des Lichtes an beiden Spiegeln miteinander zusammenfallen, der Fleck hell erscheint, wird er bei seiner kreisförmigen Bewegung auf dem Schirme entsprechend der Drehung des zweiten Spiegels allmählich dunkler, um schließlich vollständig zu verschwinden, sobald die beiden Einfallsebenen des Lichtstrahles an beiden Spiegeln aufeinander senkrecht stehen. Man nennt die Einfallsebene am ersten Spiegel, die also durch den einfallenden Lichtstrahl senkrecht zur Oberfläche des Spiegels gelegt werden kann, die „Polarisationsebene“.

Malus knüpfte ferner an die Beobachtung an, daß gewisse Körper, z. B. Kristalle von Kalkspat, die Fähigkeit der Doppelbrechung besitzen, d. h. einen hindurchgehenden Lichtstrahl in zwei Strahlen, den ordentlichen und außerordentlichen, zerlegen, so daß also z. B. eine Flamme beim Betrachten durch einen Kalkspatkristall doppelt erscheint. Es ließ sich zeigen, daß die beiden durch die Doppelbrechung erzeugten Strahlen ebenfalls polarisiert sind, und zwar derart, daß die Polarisationsebenen des ordentlichen und außerordentlichen Strahles aufeinander senkrecht stehen. Auf die theoretische Erklärung dieser Erscheinungen braucht an dieser Stelle nicht weiter eingegangen zu werden. Erwähnt sei nur, daß man die Tatsache der Polarisation durch die Annahme zu deuten vermag, daß beim polarisierten Licht die Lichtschwingungen im Äther nur in einer Ebene erfolgen, der Polarisationsebene, während bei gewöhnlichem Licht die Schwingungen nach allen

Richtungen hin senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahls stattfinden (s. S. 158).

Nach Malus' frühem Tode — er wurde der Wissenschaft bereits im Alter von 37 Jahren entrissen — beschäftigten sich vornehmlich Biot und Arago mit diesem Gebiete der Optik. Arago machte die grundlegende Entdeckung, daß ein polarisierter Lichtstrahl nach dem Durchgange durch eine in bestimmter Weise geschnittene Platte aus Quarz bei der Analysierung des Lichtes z. B. in der ursprünglichen Anordnung von Malus durch einen zweiten Spiegel bei keiner Stellung desselben vollständig dunkel erscheint, sondern je nach der Dicke der Quarzschicht eine bestimmte Farbe aufweist.

In Fortsetzung dieser Versuche fand Biot, daß bei Anwendung ursprünglich einfarbigen Lichtes an Stelle des von Arago verwandten weißen Lichtes auch beim Zwischenschalten einer Quarzplatte die früher erwähnten Erscheinungen (Abnahme der Helligkeit bis zum vollständigen Verschwinden des zum zweitenmal reflektierten Strahles je nach der Stellung des zweiten Spiegels) auftreten, daß jedoch durch die Quarzplatte die Polarisationsebene des untersuchten Strahles aus ihrer ursprünglichen Richtung um einen Betrag abgelenkt wird, welcher einerseits von der Art des angewandten Lichtes, andererseits von der Dicke der Quarzplatte abhängt. Biot beobachtete ferner bei Benutzung von Quarzplatten verschiedener Herkunft, daß einzelne die Polarisationsebene nach rechts, andere nach links drehen. Besonders auffallend aber erscheint die Entdeckung, daß sehr viele in der Natur vorkommende organische Stoffe, wie Terpentinöl, Lösungen von Zucker, Kampher, Weinsäure ebenfalls die Fähigkeit besitzen, die Ebene des polarisierten Lichtes abzulenken.

Zwischen der Wirkungsweise des Quarzes und der genannten organischen Verbindungen besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied insofern, als erstere nur im kristallisierten Zustande fähig ist, eine Drehung der Polarisationsebene des Lichtes zu bewirken, und auch dann nur, wenn die benutzte Platte in ganz bestimmter Weise aus dem ursprünglichen

Quarzkristall herausgeschnitten wurde. Im pulverisierten (amorphen) Zustande besitzt der Quarz die in Frage stehende Eigenschaft nicht. Dagegen geht den organischen Verbindungen z. B. Zucker gerade in kristallisierter Form das Vermögen, die Polarisationsebene des Lichtes abzulenken, vollständig ab, vielmehr müssen sie im amorphen oder gelösten Zustande vorhanden sein, um die Drehung hervorzurufen. Bereits Biot hatte aus diesen Tatsachen den Schluß gezogen, daß die Fähigkeit, die Ebene des polarisierten Lichtes abzulenken, beim Quarz durch eine eigenartige Anordnung der Moleküle im Kristall, bei den organischen Verbindungen hingegen durch die Anordnung der Atome innerhalb des Moleküles bedingt sein müsse.

Einen weiteren Fortschritt auf dem betrachteten Gebiete brachten die bemerkenswerten Untersuchungen von Pasteur über die Salze der Weinsäure. Dieser Forscher hatte bereits im Jahre 1848 festgestellt, daß die Weinsäure in zwei verschiedenen Formen auftreten kann, als Rechtsweinsäure und in der isomeren Linksform. Beide Verbindungen sind in ihrem chemischen Verhalten durchaus gleich, dagegen unterscheiden sie sich in physikalischer Hinsicht dadurch, daß die eine Form in Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, die andere nach links ablenkt, und zwar um den gleichen Betrag. Außer diesen beiden optisch aktiven Formen kann die Weinsäure noch in einer anderen Form, als Traubensäure, vorkommen, welche auf polarisiertes Licht gar keine Einwirkung zeigt. Wie Pasteur nachwies, unterscheiden sich nun die erwähnten Säuren und ihre Salze außer durch ihr Verhalten gegen polarisiertes Licht auch durch geringe Abweichungen zwischen ihren Kristallformen. Und zwar stellte sich heraus, daß an den Kristallen der beiden aktiven Weinsäuren gewisse sogenannt „hemiëdrische“ Flächen auftreten, während sie bei der Traubensäure fehlen. Die hemiëdrischen Flächen sind so angeordnet, daß die Kristalle, an welchen sie sich befinden, sich symmetrisch, also wie Bild und Spiegelbild (rechte und linke Hand) verhalten. Bei bestimmter Orientierung der Kristalle lagen

demnach die hemiëdrischen Flächen der einen Form der Weinsäure rechts, die der anderen links, und zwar zeigte sich, daß das Auftreten hemiëdrischer Flächen und die Richtung der Ablenkung der Polarisationsebene des Lichtes parallel gingen, so daß die in Lösung rechtsdrehende Weinsäure Rechtshemiëdrie, die linksdrehende Linkshemiëdrie aufwies.

Pasteur machte ferner die wichtige Beobachtung, daß auch aus der Traubensäure, welche, wie erwähnt, in optischer Beziehung inaktiv ist, die aktiven Säuren in folgender Weise erhalten werden können: stellt man durch Einwirkung von Natriumkarbonat und Ammoniak auf Traubensäure das Doppelsalz des traubensauren Natriumammoniums dar, so zeigt die Lösung dieser Verbindung ebenfalls keine Einwirkung auf polarisiertes Licht. Läßt man jedoch das gebildete Salz aus der Lösung auskristallisieren und untersucht die ausgeschiedenen Kristalle auf kristallographischem Wege, so findet man, daß an den Kristallen wiederum hemiëdrische Flächen vorhanden sind, jedoch so, daß gleich viele rechts- und linkshemiëdrische Kristalle gebildet worden sind. Durch mechanisches Auslesen der beiden Arten von Kristallen gelang es Pasteur, nach Auflösen in Wasser zwei Lösungen zu erhalten, von denen nunmehr die eine die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, die andere nach links ablenkte.

Über den Eindruck, welchen diese folgenschwere Entdeckung in damaliger Zeit machte, berichtet Pasteur selbst in seinem Vortrage „Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen“ vom Jahre 1860 in folgender Weise:[1])

„Die Veröffentlichung dieser Tatsachen brachte mich natürlich in Beziehung mit Herrn Biot, der nicht geringe Zweifel an der Genauigkeit derselben hegte. Da er darüber der Akademie berichten sollte, ließ er mich kommen, um unter seinen Augen die verschiedenen Versuche zu wiederholen. Er übergab mir Traubensäure, die er selbst vorher untersucht und

1) Pasteur, a. a. O. S. 14.

dem polarisiertem Licht gegenüber ganz inaktiv gefunden hatte. Ich stellte in seiner Gegenwart daraus das Natronammoniakdoppelsalz dar, wozu er Natron und Ammoniak ebenfalls selbst zu liefern gewünscht hatte. Die Flüssigkeit wurde in einem seiner Arbeitsräume zum langsamen Verdunsten aufgestellt, und als 30—40 g Kristalle ausgeschieden waren, ließ er mich wieder nach dem Collège de France rufen, um unter seinen Augen die rechts- und linksdrehenden Kristalle zu sammeln und ihrem kristallographischen Charakter nach von einander zu scheiden, indem er mich bat, die Erklärung zu wiederholen, daß die Kristalle, die ich zu seiner rechten Seite legen würde, nach rechts und die anderen nach links ablenken würden. Nachdem dies geschehen, erklärte er, selbst das übrige ausführen zu wollen. Er bereitete die sorgfältig abgewogenen Lösungen, und im Augenblick, wo er sie im Polarisationsapparat beobachten wollte, rief er mich wieder in sein Arbeitszimmer. Er brachte zuerst die interessanteste Lösung in den Apparat, die, welche nach links ablenken sollte. Ohne die Ablesung zu machen, schon durch den Anblick der Farbennuancen der beiden Gesichtshälften (im Soleilschen Saccharimeter) erkannte er, daß eine deutliche Linksdrehung vorhanden war. Da ergriff der sichtbar bewegte Greis meine Hand und sagte: Mein liebes Kind, ich habe die Wissenschaft mein Leben lang so geliebt, daß ich mein Herz vor Freuden klopfen höre ...

Übrigens liegen hier mehr als persönliche Erinnerungen vor. Zur Freude des Gelehrten kam bei Herrn Biot noch die große Genugtuung hinzu, seine Voraussetzung verwirklicht zu sehen. Seit länger als 20 Jahren hatte Herr Biot sich vergebens bemüht, die Chemiker zu seiner Ansicht zu bekehren, daß das Studium des Rotationsvermögens eines der sichersten Mittel biete, in die Erforschung der Molekularkonstitution der Körper tiefer einzudringen.“

Andererseits vermochte Pasteur auch zu zeigen, daß sich gleiche Mengen von Rechts- und Linksweinsäure miteinander unter Wärmeentwicklung zu Traubensäure zu verbinden imstande sind.

Zur Erklärung der genannten Tatsachen stellte Pasteur die Hypothese auf, daß die Ursache sowohl des optischen Drehungsvermögens wie auch des Auftretens hemiëdrischer Kristallflächen in einer asymmetrischen Anordnung innerhalb des Moleküles der optisch aktiven Verbindung zu suchen sei. Hierin liegt der Fortschritt gegenüber den schon vorher bekannten Fällen von Isomerie, die schon durch eine verschiedene Bindungsweise der in einer Verbindung vorhandenen Atome gedeutet werden können. Bei denjenigen Stoffen dagegen, welche sich nur durch die Verschiedenheit des optischen Drehungsvermögens unterscheiden, in ihrem chemischen Verhalten aber gleich sind, ist die Ursache dieser feineren Isomerie nicht in der Art der Bindung, sondern in der verschiedenen Art der räumlichen Anordnung bei sonst gleichen Konstitutionsverhältnissen zu suchen.[1])

„Bei den isomeren Körpern sind die Elemente und ihre Zusammensetzungsverhältnisse dieselben, die Atomlagerung allein ist eine andere. Das große Interesse an der Isomerie liegt in der Einführung des Prinzips, wonach die Körper schon durch eine andere Lagerung der Atome in ihren chemischen Molekülen deutlich verschieden sein können und es auch wirklich sind.

Doch gab es keine isomeren Körper, von denen wir die Beziehungen der molekularen Anordnungen zueinander gekannt hätten. Diese Lücke wird zum erstenmal ausgefüllt durch die Entdeckung der Konstitution der Traubensäure und der gegenseitigen Beziehungen der Rechts- und Linksweinsäure. Wir wissen in der Tat einerseits, daß die Molekülanordnungen der beiden Weinsäuren asymmetrisch sind, und andererseits, daß sie streng dieselben sind, mit der einzigen Ausnahme, daß sie Asymmetrie im entgegengesetzten Sinne zeigen. Sind die Atome der Rechtssäure in der Form einer rechtsgedrehten Spirale gruppiert, oder stehen sie an der Spitze eines unregelmäßigen Tetraeders, oder sind sie nach dieser oder jener asymmetrischen

1) a. a. O. S. 16.

Anordnung disponiert? Das wissen wir nicht. Aber was keinem Zweifel unterliegen kann, ist, daß wir es mit einer asymmetrischen Anordnung zu tun haben, deren Bilder sich gegenseitig nicht decken können. Ebenso sicher ist, daß sich die Atome der Linkssäure gerade in entgegengesetzter Gruppierung befinden. Endlich wissen wir, daß die Traubensäure durch die Vereinigung dieser zwei Gruppen von umgekehrt angeordneten asymmetrischen Atomen entsteht.

Von nun an bietet die Erkenntnis der chemischen und physikalischen Ähnlichkeiten und Verschiedenheiten, welche diesen Lagerungen, deren Beziehungen zueinander wir kennen, entspricht, ein besonderes Interesse und gibt der Molekularmechanik feste Grundlagen. Sie gestattet uns, die Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften und molekularer Lagerung festzustellen, die ihre eigene Existenz bestimmt, oder umgekehrt gestattet sie uns, von ihren Eigenschaften auf die erste Ursache zu schließen."

Der Grund für das Auftreten eines optischen Drehungsvermögens bei organischen Stoffen ist also nach Pasteur in dem asymmetrischen Aufbau des betreffenden Moleküls zu suchen. Mineralische Stoffe zeigen nach Pasteurs Ansicht eine solche molekulare Asymmetrie nicht. Man kann daher allgemein sämtliche Stoffe in zwei große Klassen einteilen, die symmetrischen, welche ein Spiegelbild geben, das sich vollständig mit dem ursprünglichen Bilde zu decken vermag, und asymmetrische, bei denen dies nicht der Fall ist. Durch die ersteren kann eine Ebene, die Symmetrieebene, so gelegt werden, daß zwei Hälften entstehen, welche ganz zur Deckung gebracht werden können. Asymmetrische Gebilde hingegen besitzen keine Symmetrieebene. Als Beispiel symmetrischer Körper sei eine gerade Treppe oder ein Würfel angeführt, asymmetrisch wäre z. B. eine gewundene Treppe oder ein unregelmäßiger Tetraëder, d. h. ein Körper, welcher von vier verschiedenen dreieckigen Flächen begrenzt ist.

Durch die Einführung des Begriffes der Symmetrieebene ist es leicht, den Unterschied zwischen einer Platte aus Quarz-

Schrauben in Blöcke eindringen, die selbst entweder rechts- oder linksschraubenförmig sind.“[1])

Für die nahe Beziehung, welche zwischen dem Vorkommen optisch aktiver Verbindungen in der Natur und physiologischen Vorgängen besteht, sei endlich noch ein weiterer höchst bemerkenswerter Versuch Pasteurs angeführt. Wie bereits bekannt war, vermag rechts-weinsaures Salz, z. B. rechts-weinsaures Ammonium, durch Hinzufügen von z. B. Hefe in Gährung versetzt zu werden. Führt man den gleichen Versuch mit traubensaurem Ammonium aus, so tritt zwar auch Gährung ein, sie bleibt jedoch auf das rechts-weinsaure Salz beschränkt, so daß die zurückbleibende Lösung linksdrehend ist. Die Hefe vermag demnach infolge ihrer eigenen asymmetrischen Struktur eine Auslese zwischen den beiden aktiven Formen der Weinsäure zu treffen, indem sie bei Berührung mit traubensaurem Salz nur die Rechtssäure angreift, die Linkssäure dagegen unverändert läßt.

„Und daher würden die elementaren Bestandteile aller lebenden Wesen eine der jetzigen entgegengesetzte Asymmetrie annehmen, wenn die geheimnisvolle Kraft, der die Asymmetrie der natürlichen Körper entspringt, sich in ihrem Sinne oder ihrer Richtung ändern würde. Vielleicht würde sich uns dann eine neue Welt offenbaren. Wer könnte die Organisation lebender Wesen vorhersehen, wenn die Zellulose, rechtsdrehend wie sie ist, linksdrehend würde, wenn das linksdrehende Albumin des Blutes sich in rechtsdrehendes verwandelte? Dies sind Geheimnisse, die der Zukunft unermeßliche Arbeit vorbehalten und von heute an die ernstesten Überlegungen in der Wissenschaft beanspruchen ....[2])

Auf diese Art wird in die physiologischen Studien die Idee des Einflusses der molekularen Asymmetrie der natürlichen organischen Produkte eingeführt, dieses wichtigen Merkmals, welches vielleicht die einzige streng abgegrenzte Scheide-

---

1) Über weitere Spaltungsverfahren siehe z. B. Marckwald und Mackenzie, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, S. 2130, 1899; **34**, S. 469, 1901.

2) Pasteur, a. a. O. S. 28.

wand bildet, welche man heute zwischen der Chemie der toten und der lebenden Natur ziehen kann.“[1])

Ähnliche Fälle optischer Isomerie wie bei der Weinsäure wurden geraume Zeit später von Wislicenus[2]) gelegentlich der Untersuchung der Milchsäure aufgefunden. Auch hier lagen zwei optisch aktive und eine inaktive Verbindung vor, von denen sich die beiden optischen Antipoden in ihren allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht, wohl aber durch entgegengesetztes optisches Drehungsvermögen unterschieden. Auch hier war eine Deutung der Isomerie im Rahmen der alten Strukturchemie nicht möglich. Wislicenus wies daher, wie dies ja auch schon Pasteur getan hatte, auf die Möglichkeit einer verschiedenen räumlichen Lagerung der Atome innerhalb des Moleküls bei gleicher strukturchemischer Bindungsweise hin.

„Wird einmal die Möglichkeit gleich zusammengesetzter, strukturidentischer, aber in ihren Eigenschaften etwas abweichender Moleküle zugegeben, so kann dieselbe nicht wohl anders als durch die Annahme erklärt werden, daß die Verschiedenheit ihren Grund nur in einer verschiedenartigen räumlichen Lagerung der in gleich bleibender Reihenfolge miteinander verbundenen Atome besitze (physikalische Isomerie).“

Die optische Isomerie durch die Erweiterung der strukturchemischen Anschauungen auf Grund bestimmter Vorstellungen über die räumliche Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls erklärt zu haben, ist das große Verdienst von Le Bel[3]) und van 't Hoff[4]), welche gleichzeitig und unabhängig voneinander im Jahre 1874 ihre ersten Arbeiten über Stereochemie (Chemie des Raumes) veröffentlichten.

Beide Forscher gingen aus von Verbindungen des Kohlenstoffs, zu denen ja auch die Weinsäure und Milchsäure ge-

---

1) ebenda S. 33.

2) Ann. d. Chem. **167**, S. 343, 1873.

3) Bull. soc. chim. (2) **22**, S. 337, 1874.

4) S. die Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl. Braunschweig bei Vieweg, 1894.

hören. Es sei vorweg genommen, daß in neuerer Zeit die stereochemische Betrachtungsweise mit gutem Erfolg auch auf Abkömmlinge gewisser anderer Elemente wie des Stickstoffs, Schwefels u. a. m. übertragen worden ist. Van't Hoff machte zunächst die Annahme, daß die mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atome oder Atomgruppen nicht beliebig frei um das Kernatom herum Schwingungen auszuführen vermögen, sondern daß für die einzelnen Bestandteile des Moleküles bestimmte Lagen in Bezug auf das mittelständige Kohlenstoffatom gegeben sind, um welche die betreffenden mit dem Kohlenstoffatom in Bindung stehenden Atome oder Radikale höchstens periodische Schwingungen auszuführen imstande sind.

Nach der alten Auffassung wurden die Konstitutionsbilder chemischer Verbindungen stets nur in einer Ebene dargestellt. Bei dieser Anschauungsweise war es, wie leicht einzusehen, nicht möglich, das Vorkommen zweier verschiedener strukturchemisch übereinstimmender, in optischer Beziehung jedoch abweichender Formen eines Körpers zu deuten. Anders liegen aber die Verhältnisse, wenn man die ebene Konstitutionsformel durch eine räumliche Darstellung ersetzt.

Denkt man sich mit van 't Hoff die vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms nach den vier Ecken eines regelmäßigen Tetraëders gerichtet, so werden im allgemeinen die räumlichen Bilder von organischen Verbindungen bei jeder beliebigen Anordnung der einzelnen Atomgruppen an den Ecken des Tetraëders in solche Lagen gebracht werden können, daß sie sich vollständig decken. Dies geht z. B. aus der folgenden schematischen Abbildung 2 hervor, bei denen R_1, R_2 und R_3 verschiedene mit dem im Mittelpunkt des Tetraëders gedachten Kohlenstoffatom verbundene Radikale darstellen sollen. Wie sich besonders leicht an plastischen Modellen (die man sich ohne Schwierigkeit z. B. aus

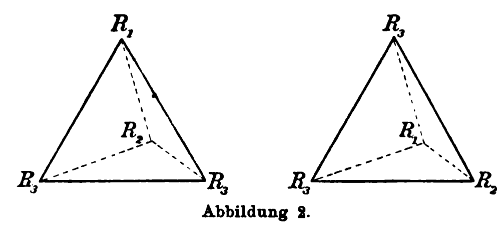


Abbildung 2.

Pappe selbst herstellen kann, indem man ein gleichseitiges Dreieck ausschneidet und in entsprechender Weise knifft) ersehen werden kann, lassen sich bei Anbringung der Radikale an beliebigen Ecken des Tetraëders die erhaltenen Körper stets zur Deckung bringen. Eine Isomerie ist nicht möglich. Sobald jedoch die Gruppen, mit welchen das Kohlenstoffatom in Bindung steht, sämtlich voneinander verschieden sind, ist die Möglichkeit gegeben, zwei verschiedene Tetraëdermodelle (Abbild. 3) herzustellen. Diese beiden können in keiner Stellung vollständig zur Deckung gebracht werden, sie verhalten sich vielmehr wie Bild und Spiegelbild: im Falle eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms, d. h. eines Kohlenstoffatoms, welches mit vier voneinander verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist, liegt die Möglichkeit optischer Isomerie, das Auftreten zweier optischer Antipoden vor.

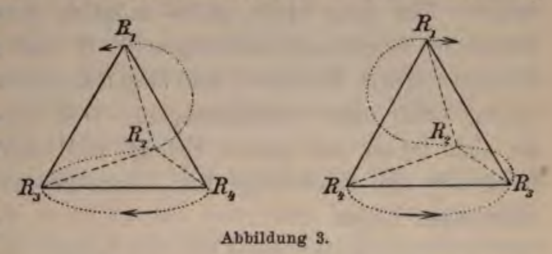


Abbildung 3.

Das asymmetrische Kohlenstoffatom im Sinne van 't Hoffs zeigt also bei der räumlichen Darstellung mit Hilfe eines Tetraëdermodelles gegenüber anderen Kombinationen den Unterschied, daß es keine Symmetrieebene besitzt. Vergleichen wir die beiden „enantiomorphen“ Formen einer Verbindung mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, wie sie in der vorstehenden Abbildung 3 wiedergegeben sind, die sich also wie Bild und Spiegelbild verhalten, so zeigt sich, daß man, um z. B. die Ecken R_4, R_3, R_2 und R_1 nacheinander zu berühren, im einen Falle eine rechts-, im anderen eine links-schraubenförmige Linie beschreiben muß. Dieser Unterschied in der Lagerung der Atome, welcher in der schraubenförmigen Linie zum Ausdruck kommt, gibt ohne weiteres die Erklärung für das Auftreten optisch aktiver Verbindungen. Da im übrigen die Art der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atome und

Atomgruppen sowie die Bindungsverhältnisse innerhalb des Moleküles in beiden Fällen die gleichen sind, so ist leicht einzusehen, daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften optischer Isomerer dieselben sind, und ein Unterschied zwischen beiden nur in der Richtung zu finden ist, nach welcher die Ebene des polarisierten Lichtes durch die betreffende Lösung abgelenkt wird.

Die stereochemische Anschauungsweise hat sich seit ihrer Aufstellung durch Le Bel und van 't Hoff stets glänzend bewährt. Mit ihrer Hilfe ist es möglich gewesen, die kompliziertesten Isomerieerscheinungen z. B. auf dem Gebiete des Zuckers (Emil Fischer) und des Kamphers (Bredt)[1]) zu erklären oder neue vorauszusagen. Wie bereits erwähnt, hat sie sich ferner mit gutem Erfolge z. B. auf den fünfwertigen Stickstoff, das vierwertige Blei, Zinn, Selen und den Schwefel übertragen lassen.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, S. 3047, 1893.

Achte Vorlesung.

Aber noch nach einer anderen Richtung hin außer zur Deutung des Auftretens optisch aktiver Verbindungen hat die Einführung räumlicher Vorstellungen in die chemische Konstitutionslehre zu Erfolgen geführt, da es auf diesem Wege gelang, gewisse geometrische Isomeriefälle, welche bei ungesättigten organischen Verbindungen beobachtet worden waren, zu erklären. Zur Erörterung dieser Frage muß zunächst etwas weiter zurückgegriffen werden.

Bei der Besprechung der Valenzlehre (S. 59) ist bereits darauf hingewiesen worden, daß von einer Theorie des Sättigungsvermögens der Atome nur die Rede sein kann, wenn man ein konstantes maximales Bindungsvermögen der Elemente zugrunde legt. Diejenigen Verbindungen, bei welchen dieses Maximum nicht erreicht ist, sind als ungesättigt aufzufassen. Zu ihrer Erklärung ist das Auffinden der Gründe erforderlich, welche für die Betätigung nicht sämtlicher Affinitäten eines Atomes maßgebend gewesen sind. Es wurde vorher gezeigt, daß diese Bedingung in der Tat erfüllbar ist. In dem durch die Temperatur bedingten Bewegungszustande eines Atomes sowie in dem elektrochemischen Charakter der zu einer Verbindung zusammentretenden Elemente liegen solche Ursachen vor, die das Auftreten „freier“ Valenzen bewirken können.

Während diese Anschauung auf dem Gebiete der unorganischen Chemie wohl allgemeiner Anerkennung sich erfreut, liegen die Verhältnisse bei den ungesättigten organischen Körpern anders. Hier herrscht nämlich gestützt auf die Lehre der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms die Theorie der mehrfachen Bindungen.[1])

---

1) Vgl. Hinrichsen, Valenzlehre, S. 23, 1902.

Die Lehre von der doppelten und dreifachen Bindung bei ungesättigten organischen Stoffen fußt auf der Tatsache, daß in allen Fällen, in denen man sich bemühte, einen ungesättigten Kohlenwasserstoff mit nur einem Kohlenstoffatom, z. B. das Methylen CH_2, darzustellen, ein diesem polymerer Kohlenwasserstoff, z. B. das Äthylen C_2H_4 entstand. Man folgerte daraus, daß freie Valenzen am Kohlenstoff nicht zu bestehen vermögen, sondern etwa im Falle des Methylens im Augenblicke der Entstehung zwei Moleküle der Verbindung zusammentreten, indem die freien Valenzen sich gegenseitig absättigen: $\overset{|}{\underset{|}{C}}H_2 + \overset{|}{\underset{|}{C}}H_2 = {}^{H}_{H}\!\!>C = C\!\!<^{H}_{H}$. In entsprechender Weise mußte man zur Erklärung der Abkömmlinge des Acethylens C_2H_2 die Annahme einer dreifachen Bindung $H—C \equiv C—H$ machen.

Durch diese Theorie nimmt der Kohlenstoff, wie ohne weiteres ersichtlich, unter allen übrigen Grundstoffen eine Sonderstellung ein. Diese führt sofort zu einer Schwierigkeit. Ungesättigte Verbindungen sind im Allgemeinen befähigt, Additionsreaktionen einzugehen. Das gilt ebensowohl für die unorganischen wie für die organischen ungesättigten Körper. Ein derartiges Verhalten ist nach dem vorher Gesagten bei unorganischen Stoffen leicht verständlich: die zunächst nicht betätigten Affinitäten treten in Wirkung, sobald die Gelegenheit dazu geboten ist. Das betreffende Atom geht in einen Zustand höherer Wertigkeit über. Dagegen ist die Additionsfähigkeit organischer ungesättigter Verbindungen bei Annahme mehrfacher Bindungen nicht so leicht zu verstehen. Im Gegenteil, man sollte eher annehmen, daß bei doppelter Bindung zwei Kohlenstoffatome fester aneinander haften als bei einfacher. Um daher die große Reaktionsfähigkeit ungesättigter Kohlenstoffatome bei Annahme mehrfacher Bindungen deuten zu können, bedurfte man einer Hilfshypothese. Eine solche bot sich dar in der Baeyerschen Spannungstheorie[1]), welche die

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, S. 2278, 1885.

stereochemische Anschauungsweise auf ringförmige Verbindungen übertrug.

Betrachten wir zunächst den einfachen Fall, daß zwei Kohlenstoffatome miteinander in doppelter Bindung stehen, im Lichte der Stereochemie, so erhalten wir unter der Annahme, daß eine Berührung der beiden Tetraëder stattfindet, das folgende Bild (Abbild. 4):

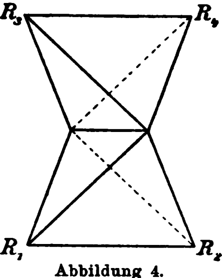


Abbildung 4.

Aus der Abbildung folgt, daß die vier noch mit den beiden Kohlenstoffatomen verbundenen Atome sämtlich in einer Ebene liegen. In der gleichen Ebene haben wir uns auch die beiden Kohlenstoffatome selbst (in den Schwerpunkten der Tetraëder) zu denken. Auch bei dieser Gruppierung sind Isomeriefälle möglich, und zwar genügt bereits das Vorhandensein von je zweimal den gleichen Atomen oder Atomgruppen, um Isomerie zu erzeugen. Voraussetzung ist hierbei nur, daß nicht zwei gleiche Atome an einem Kohlenstoffatome sich befinden. Bezeichnen wir die beiden in der betrachteten Verbindung vorhandenen Radikale mit R_1 und R_2, so ergibt sich folgende Möglichkeit einer geometrischen Isomerie (Abbild. 5):

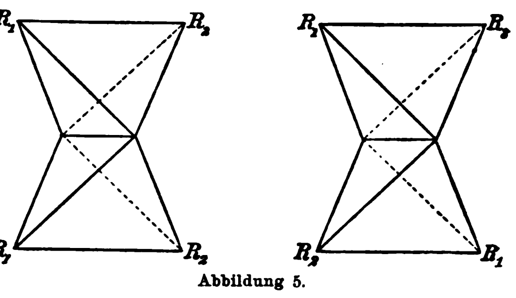


Abbildung 5.

Derartige Fälle sind nun in der Tat zahlreich bekannt. Als Beispiel sei die Fumar- (I) und Maleinsäure (II) erwähnt, deren Formeln sich in einfacher Weise folgendermaßen darstellen lassen:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} \text{H—C—COOH} \\ \Vert \\ \text{COOH—C—H} \end{array} \qquad \text{und II.}\quad \begin{array}{c} \text{H—C—COOH} \\ \Vert \\ \text{H—C—COOH} \end{array}$$

Schon aus der Tatsache, daß bei der geometrischen Isomerie

im Falle doppelter Bindung sämtliche Atome sich in einer Ebene befinden, ist zu ersehen, daß eine Asymmetrie im Sinne des asymmetrischen Kohlenstoffatoms von van 't Hoff hier nicht vorliegt. Das Auftreten optisch aktiver Verbindungen ist demnach im allgemeinen nicht zu erwarten. Wie aus den vorher angeführten Formeln hervorgeht, verhalten sich ja die beiden Isomeren auch nicht wie Bild und Spiegelbild. Dafür unterscheiden sich geometrische Isomere entsprechend den viel durchgreifenderen Abweichungen in der Lagerung der Atome als im Falle optischer Antipoden sehr wesentlich in sämtlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften. So ist z. B. die Maleinsäure (II) imstande, mit Leichtigkeit infolge der großen Nähe der beiden OH-Gruppen Wasser abzuspalten und ein Anhydrid zu bilden, während dies bei der Fumarsäure nicht eintritt:

$$\begin{array}{c} \mathrm{H—C—COOH} \\ \| \\ \mathrm{H—C—COOH} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{H—C—CO} \\ \| \\ \mathrm{H—C—CO} \end{array}\!\!\!\!>\mathrm{O} + \mathrm{H_2O}.$$

Bekanntlich vermögen ferner Kohlenstoffatome leicht zu ringförmigen Verbindungen zusammenzutreten. Das klassische Beispiel hierfür bildet das Benzol C_6H_6, dessen Konstitutionsformel bereits früher (S. 53) wiedergegeben wurde. In ähn-

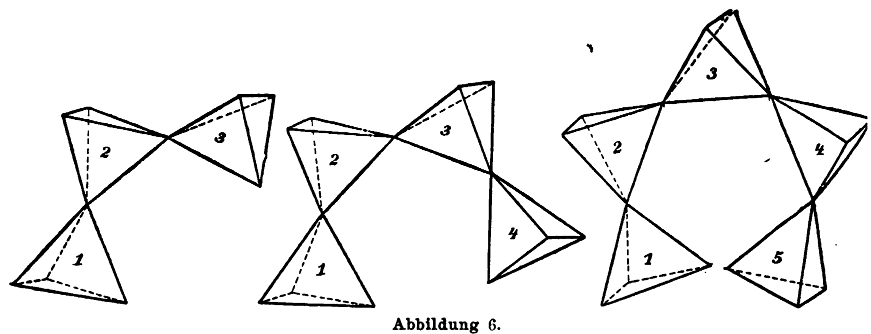


Abbildung 6.

licher Weise wie der Sechsring lassen sich auch andere Ringsysteme des Kohlenstoffs auffinden. Stellt man nun mit Hilfe von Tetraëdermodellen die entsprechenden Verbindungen dar, so zeigen sich folgende Erscheinungen: sehen wir zunächst

von dem Zusammentreten zweier Kohlenstoffatome, wie sie soeben an der doppelten Bindung bereits erörtert worden ist, ab, so erhalten wir bei der Vereinigung von z. B. 3, 4 und 5 Kohlenstoffatomen die vorstehenden Bilder (Abbild. 6). Wir sehen daraus, daß bei der Aneinanderlagerung von fünf Kohlenstoffatomen das erste und letzte annähernd zusammentreffen. Beim Fünfring ist dementsprechend nur eine äußerst geringe Ablenkung sämtlicher Kohlenstoffatome aus ihren ursprünglichen Lagen erforderlich, um den Ringschluß zu bewirken. Dagegen

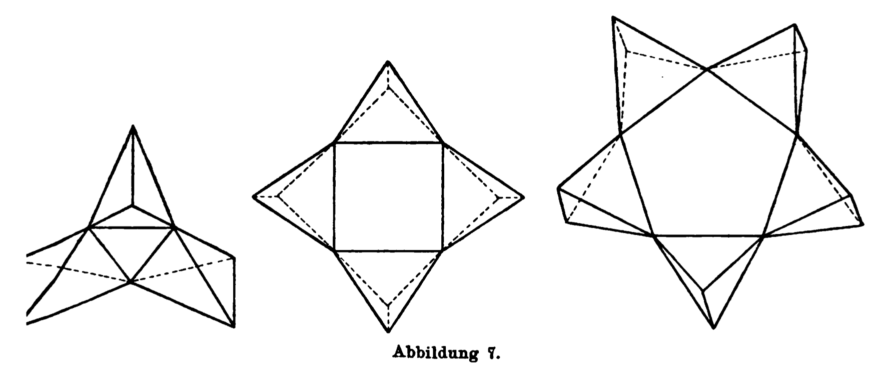
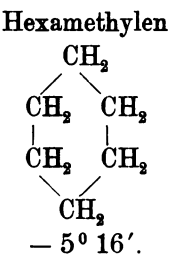


Abbildung 7.

ist beim Vierring und noch mehr beim System aus drei Kohlenstoffatomen ein starkes Zusammenbiegen notwendig, um den gleichen Zweck zu erreichen (Abbild. 7). Im Falle des Sechsrings (Benzol) muß das System umgekehrt etwas auseinander gebogen werden.

Bei der Annahme eines regulären Tetraëders betragen die von den Kohlenstoffvalenzen miteinander gebildeten Winkel je 109° 28′. Unter dieser Voraussetzung berechnen sich für die Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen aus ihren ursprünglichen Richtungen im Falle der Ringbildung die folgenden Werte:

Dimethylen	Trimethylen	Tetramethylen	Pentamethylen
CH_2 ‖ CH_2	CH_2 / \\ CH_2—CH_2	CH_2—CH_2 | | CH_2—CH_2	CH_2—CH_2 | | CH_2 CH_2 \\ / CH_2
+ 54° 44′	+ 24° 44′	+ 9° 44′	+ 0° 44′



Nach der Spannungstheorie von Baeyers geben nun die durch die Ablenkung der Affinitäten aus den normalen Richtungen im Molekül bewirkten Spannungen ein Maß für die Beständigkeit derartiger Ringe, mithin für den Grad der Leichtigkeit des Eintritts von Additionsreaktionen. Dann folgt aus den oben mitgeteilten Zahlen, daß die Aufspaltung des Dimethylenringes, d. h. also der doppelten Bindung besonders leicht eintreten muß. Als Beispiel für eine solche Additionsreaktion sei die Einwirkung von Brom auf Äthylen angeführt, die nach folgender Gleichung verläuft:

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 = CH_2Br{-}CH_2Br.$$

Im Falle dreifacher Bindung (Acethylen) ist eine noch größere Spannung anzunehmen. Demgemäß zeichnen sich diese Verbindungen durch besondere Unbeständigkeit, zum Teil sogar durch erhebliche Explosivität aus.

Die Theorie der doppelten Bindung mußte jedoch in der Folgezeit erweitert werden, als es sich als notwendig erwies, die von Fittig[1]) und von Baeyer[2]) beobachteten Erscheinungen bei der Addition an solche Verbindungen, welche nebeneinander zwei doppelte Bindungen besaßen, also Körper des Typus

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}\underset{\displaystyle R_3}{\underset{|}{C}}{-}\underset{\displaystyle R_4}{\underset{|}{C}}{=}C\!<\!\!\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix},$$

zu erklären. Hierbei hatte sich nämlich herausgestellt, daß bei

1) Ann. d. Chem. **255**, S. 302, 1889.

2) ebenda **251**, S. 270, 1889.

der Einwirkung von z. B. Brom auf derartige Stoffe nicht etwa die Anlagerung der beiden Bromatome unter Aufspaltung einer Doppelbindung

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!> \underset{\displaystyle Br}{\overset{}{C}} - \underset{\displaystyle Br\;R_3}{C} - \underset{\displaystyle R_4}{C} = C <\!\! \begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix}$$

vor sich ging, wie man es nach der vorerwähnten Umsetzung zwischen Äthylen und Brom erwarten sollte, vielmehr verlief die Reaktion so, daß die Addition des Broms an den endständigen Kohlenstoffatomen 1 und 4 erfolgte, während gleichzeitig die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 eintrat:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!> \underset{\displaystyle Br}{\overset{1}{C}} - \underset{\displaystyle R_3}{\overset{2}{C}} = \underset{\displaystyle R_4}{\overset{3}{C}} - \underset{\displaystyle Br}{\overset{4}{C}} <\!\! \begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix} .$$

Um diese Tatsache zu erklären, hat Thiele[1]) in neuerer Zeit die alte Theorie der ungesättigten organischen Verbindungen in folgender Weise auszugestalten versucht. Er macht die Annahme, daß für den Zustand des Nichtgesättigtseins zwar noch das Vorhandensein einer doppelten Bindung erforderlich sei, jedoch sollen hierbei die beiden für das Zustandekommen der Doppelbindung notwendigen Valenzen der beiden ungesättigten Kohlenstoffatome einander je nicht vollständig absättigen, vielmehr soll an jedem der beiden Kohlenstoffatome noch ein gewisser Affinitätsbetrag, eine sogenannte „Partialvalenz" freibleiben. Im Formelbilde kann man diese Anschauung etwa in folgender Weise ausdrücken:

$$>\underset{\vdots}{C} = \underset{\vdots}{C}< .$$

Die gestrichelten Linien mögen hierbei die Partialvalenzen darstellen. Ist nun Gelegenheit zum Eintritt einer Addition gegeben, so treten die zu addierenden Atome zunächst an die

1) ebenda **306**, S. 87, 1899.

Partialvalenzen, um erst dann durch Beanspruchung einer vollen Valenz die ursprüngliche Doppelbindung ganz aufzuspalten:

$$>C=C< \;+ Br_2 \rightarrow \underset{Br\quad Br}{>C=C<} \rightarrow \underset{Br\quad Br}{>C-C<}.$$

Liegt ein System von benachbarten Doppelbindungen vor

$$>\overset{1}{C}=\overset{2}{C}-\overset{3}{C}=\overset{4}{C}<$$

— Thiele bezeichnet ein solches System als „konjugierte Doppelbindungen" —, so wird die weitere Annahme gemacht, daß auch die Partialvalenzen der beiden mittelständigen Kohlenstoffatome sich gegenseitig absättigen, so daß nur die beiden endständigen Partialvalenzen übrigbleiben. Beim Eintritt einer Additionsreaktion treten die Addenden zunächst an die beiden freien Partialvalenzen, d. h. an die Kohlenstoffatome 1 und 4 heran. Hierdurch finden also die vorher angeführten Beobachtungen von Fittig und von Baeyer ihre Erklärung. Die gegenseitige Absättigung der beiden mittleren Partialvalenzen kann man sich durch das Bild veranschaulichen, daß die Kohlenstoffatome in den betrachteten Systemen abwechselnd positiv und negativ sind. Dann würden, ähnlich wie man es zur Erklärung des Magnetismus annimmt, freie Pole nur an den Enden vorhanden sein.

Die Thielesche Hypothese hat sich in sehr vielen Fällen als brauchbar erwiesen. Namentlich auch zur Erklärung gewisser Eigenschaften von Ringsystemen, vornehmlich des Benzols, hat sie gute Dienste geleistet. Jedoch lassen sich auf der anderen Seite gegen diese Anschauung wie überhaupt gegen jede Theorie der doppelten Bindung gewichtige Bedenken vorbringen.[1])

Wie schon erwähnt, unterscheidet sich die Auffassung der ungesättigten organischen Körper von denen der unorganischen

---

1) Hinrichsen, Ann. d. Chem. **336**, S. 168 u. 323, 1904.

Chemie grundsätzlich. Während in der unorganischen Chemie die Annahme freier Valenzen genügt, um die Reaktionen der ungesättigten Körper zu erklären, nimmt das Kohlenstoffatom durch die Einführung der Theorie der Doppelbindung zur Deutung des ungesättigten Zustandes unter sämtlichen anderen Elementen eine in keiner Hinsicht gerechtfertigte Sonderstellung ein.

Ferner ist nach der Baeyerschen Spannungstheorie zu erwarten, daß eine Verbindung um so weniger beständig ist, also um so leichter zerfällt, je mehr Bindungen sie enthält. Im Gegensatz hierzu hat sich experimentell herausgestellt, daß das Acethylen und seine Abkömmlinge, die Karbide, gerade bei den höchsten Temperaturen entstehen. Ja, das Acethylen bildet sich sogar aus dem Äthan und Äthylen beim Hindurchleiten durch glühende Röhren.

Sodann sprechen die Erfahrungen, die man über das Molekularvolumen[1]) (vgl. S. 85) gesammelt hat, dagegen, daß ungesättigte Kohlenstoffatome näher aneinander liegen als einfach gebundene, wie man doch bei folgerichtiger Durchführung der Annahme von Doppelbildungen erwarten müßte. Das Molekularvolumen, welches man zu Schlüssen über die räumlichen Beziehungen zwischen den Atomen innerhalb des Moleküles verwerten kann, nimmt nämlich im Falle der Äthylenbindung höhere Werte an als bei einfacher Bindung. In noch höherem Grade steigen die Werte bei sonst gleichen Verhältnissen, wenn die einfache oder doppelte Bindung durch die dreifache ersetzt werden. Ahnliche Beziehungen gelten auch für gewisse optische Konstanten, die mit dem Molekularvolumen parallel gehen, wie namentlich Brühl[2]) an der Molekularrefraktion nachwies. Da auch hier die Werte bei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen höher lagen als bei einfacher Bindung, schloß Brühl bereits, daß im Falle doppelter Bindung die Atome weiter voneinander entfernt liegen müßten,

---

1) Horstmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, S. 766, 1887.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **7**, S. 140, 1891.

und deutete diese Tatsache durch die Schreibweise an, indem er beispielsweise die Formel des Acetaldehyds

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-C \\ | \\ H \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup H \\ \\ \diagdown \cdots O \end{array} \quad \text{statt} \quad \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-C \\ | \\ H \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup H \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{array}$$

schrieb.

Gegen die Thielesche Hypothese sprechen endlich mehrere Beobachtungen, aus denen hervorgeht, daß Additionen an Systeme benachbarter Doppelbindungen durchaus nicht immer in 1,4-Stellung eintreten, sondern je nach den äußeren Umständen auch anders verlaufen können.[1]) Von den betreffenden Versuchen wird später noch einmal die Rede sein (s. S. 115).

Überlegt man sich, was nun an Stelle der so als zweifelhaft erwiesenen Theorie der Doppelbindung zur Erklärung der ungesättigten Körper der organischen Chemie zu setzen sei, so fällt die Antwort nicht schwer. Die Sonderstellung des Kohlenstoffs in bezug auf die Erklärung seiner ungesättigten Verbindungen war ja dadurch bedingt, daß man die Existenz von freien Valenzen am Kohlenstoffatom für ausgeschlossen hielt. Nun sind aber Verbindungen bekannt, in denen der Kohlenstoff unzweifelhaft mit weniger als vier Valenzen auftritt. Es möge genügen, als Beispiel hierfür an dieser Stelle das Kohlenoxyd CO zu nennen. Hier erscheint das Kohlenstoffatom sicherlich zweiwertig. Der Versuch, der wohl gelegentlich gemacht wurde, um die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs aufrecht zu erhalten, in diesem Körper vierwertigen Sauerstoff anzunehmen, dürfte sich schon aus stereochemischen Rücksichten verbieten. Gibt man aber einmal zu, daß auch der Kohlenstoff mit geringerer als der Maximalvalenz aufzutreten vermag, so hindert uns nichts, die künstliche Schranke, die man zur Erklärung der ungesättigten Verbindungen zwischen ihm und den übrigen Grundstoffen aufrichten zu müssen glaubte, fallen zu lassen, also auch

1) Hinrichsen, a. a. O. und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, S. **1121**, 1904. Michael und Leigthon, Journ. f. prakt. Chem. (2) **68**, S. **521**, **1903**

die ungesättigten organischen Verbindungen auf die Gegenwart „freier Valenzen“ zurückzuführen.

Unter dieser Annahme erledigt sich die Frage nach der Additionsfähigkeit von z. B. Äthylenabkömmlingen von selbst. Die Anlagerung etwa von Brom an Äthylen wird durch den Übergang des im Äthylen dreiwertigen Kohlenstoffatoms in den vierwertigen Zustand bewirkt, ebenso wie beispielsweise das Eisenchlorür $FeCl_2$ bei der Einwirkung von Chlor in das vom dreiwertigen Eisen abgeleitete Eisenchlorid $FeCl_3$ übergeht. Auch die Einwände, die man sonst gegen die Theorie der Doppelbindung erheben konnte, fallen fort, ohne daß man erst der Aufstellung besonderer, nur für den Kohlenstoff gültiger Hypothesen bedarf.

Der Übergang von Äthan in Äthylen und Acethylen beim Erhitzen stellt sich als einfacher Dissoziationsvorgang dar, der vollkommen z. B. der Spaltung von Phosphorpentachlorid in Trichlorid und Chlor entspricht:

$$\begin{array}{ccccccc} & H & H & & H & H & & & \\ & | & | & & | & | & & | & | \\ H—&C—&C—H & = H—&C—&C—H + H_2 & = H—&C—&C—H + 2\,H_2 \\ & | & | & & | & | & & | & | \\ & H & H & & & & & & \end{array}$$

entsprechend

$$P\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagup Cl \\ —Cl \\ \diagdown Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} = P\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagup Cl \\ —Cl \\ \diagdown \\ \diagdown \end{matrix} + Cl_2 .$$

Die Ergebnisse der Forschung über Molekularvolumen und Molekularrefraktion, wonach der von den Atomen der ungesättigten Verbindungen eingenommene Raum größer ist als im Falle einfacher Bindung, finden ihre Erklärung durch den größeren Energieinhalt der Atome im Zustande niedrigerer Wertigkeit. Diese Beziehung führt uns aber auch sogleich noch einen Schritt weiter. Die im periodischen System rechts

vom Kohlenstoff stehenden Elemente (s. S. 71) sind ja nicht nur dadurch ausgezeichnet, daß sie im ungesättigten Zustande einen größeren Energiegehalt aufweisen als bei Absättigung ihrer Maximalvalenz, sondern sie werden auch gemäß der Blomstrandschen Hypothese (s. S. 61) um so stärker elektronegativ, mit je weniger Valenzen sie auftreten. Das gleiche gilt auch für den Kohlenstoff. Wie schon länger bekannt ist, wirken ungesättigte Kohlenstoffatome ebenfalls elektronegativ. Ein zwischen zwei „Doppelbindungen“ befindliches Kohlenstoffatom erlangt die Fähigkeit, ein mit ihm verbundenes Wasserstoffatom z. B. bei der Einwirkung von metallischem Natrium gegen dieses Element auszutauschen, in ähnlicher Weise wie etwa in der Salzsäure das Wasserstoffatom durch Natrium ersetzbar ist, nur daß in letzterem Falle infolge der viel erheblicheren Negativität des Chloratoms die Einwirkung naturgemäß sehr viel heftiger ist als bei den erwähnten organischen Verbindungen. Daß in der Tat auch der Energiegehalt der organischen ungesättigten Verbindungen größer ist als der gesättigten, folgt unter anderem auch aus der Tatsache, daß beim Übergange von z. B. Äthylen in Äthan ebenso Wärmeentwicklung eintritt wie etwa bei der Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefeltrioxyd.

Mit Hilfe der Theorie der freien Valenzen ist man demnach imstande, eine ganze Reihe von Erscheinungen voraussagen und erklären zu können, die bisher wohl schon bekannt, aber noch nicht gedeutet waren.

Als Gründe, warum bei den organischen ungesättigten Verbindungen das maximale Sättigungsvermögen des Kohlenstoffs nicht erreicht ist, genügen die bereits früher angegebenen „äußeren“ Umstände, der (von der Temperatur abhängige) Bewegungszustand der Atome und der elektrochemische Charakter der Elemente.

Betrachten wir zunächst den Einfluß der elektrochemischen Beziehungen auf die Umsetzungen ungesättigter Körper, so hat sich herausgestellt, daß z. B. für die Additionen an Systeme benachbarter Doppelbindungen in erster Linie die elektro-

chemische Natur der hinzutretenden Addenden wie auch der im Molekül bereits vorhandenen Atome und Atomgruppen maßgebend ist. Der ursprünglich als allgemein gültig angenommene Fall, daß bei derartigen Verbindungen die Anlagerung nur in 1,4-Stellung eintritt, was ja gerade zur Aufstellung der Thieleschen Hypothese von den Partialvalenzen geführt hat, findet nur statt, wenn die hinzutretenden Atome gleich sind. Infolge der durch die gleiche Polarität bedingten gegenseitigen Abstoßung geht die Addition in diesem Falle so vor sich, daß die beiden gleichartigen Addenden möglichst weit voneinander entfernt sind, die Anlagerung findet daher an den endständigen Kohlenstoffatomen statt. Handelt es sich dagegen z. B. um zwei stark elektronegative Atome, etwa Brom, und sind gleichzeitig im Molekül selbst etwa an das Kohlenstoffatom 1 gebunden stark elektronegative Gruppen vorhanden, so kann die durch diese Gruppen bedingte Abstoßung überwiegen und bewirken, daß die beiden Bromatome nebeneinander an die Kohlenstoffatome 3 und 4 treten. Ebenso tritt Addition an eine „Doppelbindung", also an die Kohlenstoffatome 1 und 2 oder 3 und 4 ein, wenn die beiden Bestandteile des zu addierenden Körpers nicht untereinander gleich sind wie im Falle eines Brommoleküls Br — Br, sondern sich elektrochemisch unterscheiden etwa wie im Falle des Bromwasserstoffes HBr. Unter diesen Bedingungen wird im allgemeinen die Anziehung des positiven Wasserstoffatoms auf das negative Bromatom bewirken, daß die Anlagerung an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen erfolgt. In der Tat haben die experimentellen Untersuchungen für alle erwähnten Verhältnisse Beispiele ergeben.[1])

Ebenso erfolgreich wie die Berücksichtigung der elektrochemischen Beziehungen bei den Reaktionen ungesättigter organischer Verbindungen hat sich auch die Übertragung kinetischer Verhältnisse auf dieses Gebiet erwiesen. Stellt man sich die Kohlenstoffatome als Tetraeder vor, jedoch so, daß die Valenzen des im Schwerpunkte des Tetraeders gedachten Kohlen-

1) Hinrichsen, Ann. d. Chem. **336** a. a. O., 1904.

stoffatoms nach den Mitten der Seiten, nicht nach den Ecken gerichtet sind, so entspricht der einfachen Bindung, wie am Modelle leicht ersichtlich ist, die Berührung einer ganzen Fläche, der doppelten die einer Kante, der dreifachen endlich die einer Ecke. Die Verhältnisse liegen demnach bei dieser zuerst von Wunderlich[1]) ausgesprochenen Hypothese gerade entgegengesetzt wie unter Zugrundelegung der älteren Anschauung van 't Hoffs. Entsprechend der geringeren Beständigkeit der Doppelbindung ist hier das Zusammenhalten zweier ungesättigter Kohlenstoffatome, die ja nur eine Kante gemeinsam haben, weniger fest als bei einfacher Bindung, wo eine ganze Fläche den Zusammenhang zwischen beiden Atomen bewirkt. Bewegungen innerhalb des Moleküles kann man sich bei dieser Betrachtungsweise für ungesättigte Verbindungen etwa in der Art vorstellen, daß die beiden Atome Schwingungen um die gemeinsame Kante ausführen. Diese Schwingungen erfolgen, wie sich am Modell ersehen läßt, zwischen zwei Grenzlagen, welche durch die Aneinanderlagerung je zweier ganzer Flächen, dementsprechend einer „freien“ Valenz gekennzeichnet sind. Bei diesen besonderen Vorstellungen über den Bewegungszustand der Atome innerhalb des Moleküls kann also die Annahme freier Valenzen zur Erklärung der ungesättigten organischen Verbindungen sehr wohl aufrecht erhalten werden. Da bei dieser kinetischen Anschauung ferner auch die Isomerie von Fumar- und Maleïnsäure, wie man sich ebenfalls am besten am Modell selbst klar macht, ihre Erklärung findet, fällt auch der sonst leicht zu erhebende Einwand fort, daß die angeführte Auffassung nicht imstande sei, das Auftreten geometrischer Isomerer zu deuten. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der elektrochemischen Beziehungen wie auch des Bewegungszustandes der Atome („Motostereochemie“[2])) vermag vielmehr die auch auf anorganischem Gebiete bewährte Hypothese unbe-

1) Konfiguration organischer Moleküle, Würzburg 1886. Vgl. Knövenagel, Ann. d. Chem. 311, S. 194, 1900.

2) Knövenagel, Verhandl. d. naturhist.-mediz. Vereins zu Heidelberg. N. F. 9, S. 191, 1907.

tätigter Affinitäten mit gutem Erfolge zur Erklärung der ungesättigten Verbindungen zu dienen.

Die bisher erwähnten Erweiterungen der Strukturchemie waren vornehmlich durch die auf dem Gebiete der organischen Verbindungen bekannt gewordenen Fälle von Isomerie notwendig geworden und kamen daher in erster Linie auch nur diesem Zweige der Wissenschaft zunutze. Daß die Anwendung der Grundsätze der Stereochemie usw. in der anorganischen Chemie nur auf einen sehr geringen Umfang beschränkt bleiben mußten, war von vornherein zu erwarten, da Isomerieerscheinungen hier verhältnismäßig selten sind. Eine weitere Ausgestaltung erfuhr dagegen die Atomistik, als man sich in neuerer Zeit wieder mehr mit elektrochemischen Beziehungen, die vornehmlich auf dem Gebiete der anorganischen Körper zum Vorschein kamen, zu beschäftigen begann und die Reaktionen, die sich in wässriger Lösung abspielen, durch die Hypothese der sogenannten „elektrolytischen Dissoziation" im Lichte physikalisch chemischer Anschauungen betrachtete.[1]) Die dieser neuen Auffassung zugrunde liegende Ionentheorie ging aus einerseits von den Erscheinungen der Elektrolyse, andrerseits von der Lehre vom osmotischen Druck. Von beiden soll zunächst etwas ausführlicher die Rede sein.

1) Vgl. hierzu Roloff, Theorie d. elektrolyt. Dissoz. Berlin bei Springer, 1902. Abegg, Theorie d. elektrolyt. Dissoz. Stuttgart bei Enke, 1903.

Neunte Vorlesung.

Löst man einen Kristall, z. B. von gewöhnlichem Kochsalz, in Wasser auf, so gehen alle für den festen Zustand bezeichnenden Eigenschaften wie Kristallform, Härte usw. verloren, und man erhält eine Lösung, die sich äußerlich nicht ohne weiteres von reinem Wasser unterscheiden läßt. Welche Eigenschaften erteilt nun der Vorgang des Lösens einem Stoffe? Wir kennen drei verschiedene Formarten der Stoffe: den festen, flüssigen und gasförmigen Zustand. Bei der Auflösung eines Krystalles verschwinden die Kennzeichen des festen Zustandes. Nimmt der gelöste Stoff dafür die des flüssigen oder gasförmigen an?

Von vornherein könnte man bei der äußeren Ähnlichkeit einer Lösung mit dem reinen Lösungsmittel, also etwa von Salzwasser mit destilliertem Wasser denken, daß der gelöste Stoff seinen Eigenschaften nach zu den Flüssigkeiten gezählt werden muß. Bei näherer Überlegung gelangt man jedoch zu einem anderen Ergebnis. Schichtet man nämlich in einem zylindrischen Gefäße vorsichtig eine blaue Lösung von Kupfervitriol unter reines Wasser, so sieht man, wie die ursprünglich scharfe Trennungsfläche zwischen der schwereren blauen und der leichteren farblosen Schicht allmählich verschwindet, indem sich die blaue Lösung sehr langsam nach oben ausbreitet. Wartet man lange genug, so erfolgt der Übergang der blauen Kupfervitriolteilchen so lange, bis die gesamte ursprünglich farblose wässrige Schicht gleichmäßig blau gefärbt ist. Die Teilchen des gelösten Kupfervitrioles — denn diese sind es ja, die dem Wasser die blaue Farbe verleihen, — zeigen also die Fähigkeit, entgegen der Schwerkraft sich nach oben zu bewegen, zu diffundieren, um schließlich nach genügend langer Zeit den gesamten ihnen zur Verfügung stehenden Raum,

h. die ganze Flüssigkeit, gleichmäßig auszufüllen. Ein solhes Diffusionsvermögen, also das Bestreben, sich in jedem argebotenen Raume gleichmäßig auszubreiten, ist nun beeichnend für den gasförmigen Zustand. Man muß demnach chließen, daß gelöste Stoffe sich wie Gase verhalten.

Daß bei Lösungen der Vorgang der freiwilligen Diffusion ierkliche Zeit beansprucht, während er bei Gasen augenblickch verläuft, bedeutet keinen grundsätzlichen Unterschied zwichen beiden Erscheinungen. Bringt man z. B. eine kleine lenge Brom auf den Boden eines mit Luft gefüllten Gefäßes, dauert es immerhin eine geraume Zeit, bis der sofort entehende braun gefärbte Bromdampf das ganze Gefäß gleichıäßig erfüllt. Führt man dagegen das Brom in ein vorher ıftleer gepumptes Gefäß ein, so findet die Diffusion des Bromampfes im Augenblicke statt. Die Geschwindigkeit, mit welıer der Vorgang verläuft, hängt von dem Widerstande ab, en die in dem auszufüllenden Raume bereits vorhandenen eilchen den neu hinzukommenden entgegensetzen.

Die Ähnlichkeit zwischen gelösten Stoffen und Gasen behränkt sich aber nicht auf die eine Eigenschaft der Diffuon, vielmehr lassen sich die für den Gaszustand geltenden llgemeinen Gesetze vollkommen auch für gelöste Stoffe anenden. Diese Übertragung der Gasgesetze auf den gelösten ustand ist möglich geworden durch die Einführung des zust von van 't Hoff benutzten Begriffes des „osmotischen ruckes“.[1])

Das Verhalten der Gase ist durch die Gesetze von Boyleariotte und von Gay-Lussac (s. S. 28) geregelt, und zwar streckt sich das erstere auf die Beziehungen zwischen Druck ıd Volumen, das zweite auf den Einfluß von Temperaturıderungen.

Nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetze sind Druck ıd Volumen eines Gases umgekehrt proportional: je größer ɚr ausgeübte Druck, um so kleiner ist der von dem Gase

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. 1, S. 481, 1887; 5, S. 174, 1890.

eingenommene Raum. Verdoppelt man den Druck, so wird das ursprüngliche Volumen auf die Hälfte vermindert. Die Volumina, welche Gase einnehmen, verhalten sich demnach umgekehrt wie die Drucke, unter denen sie stehen. Bezeichnet man zwei verschiedene Drucke mit p und p', die dazu gehörigen Volumina mit v und v', so gilt also die Beziehung $\frac{p}{p'} = \frac{v'}{v}$ oder $p \cdot v = p' \cdot v'$.

Nach dem Gesetze von Gay-Lussac ferner dehnen sich sämtliche Gase beim Erwärmen in gleicher Weise aus. Bezeichnet man denjenigen Bruchteil des Volumens, um welchen bei der Erwärmung um 1° die Ausdehnung stattfindet, mit α (etwa $= \frac{1}{273}$), das bei 0° eingenommene Volumen mit v_0, so ist das Volumen eines Gases bei 1°, ausgedrückt durch das bei 0°: $v_1 = v_0 + \alpha v_0$ oder $= v_0 (1 + \alpha)$.

In ähnlicher Weise ergibt sich für das Volumen bei $2^0 : v_2 = v_0 (1 + 2\alpha)$ und bei einer beliebigen Temperatur $t^0 : v_t = v_0 (1 + \alpha t)$.

Bei gleichzeitiger Änderung von Temperatur und Druck läßt sich für das Verhalten der Gase das folgende allgemeine Gesetz ableiten: Sei das Volumen und der Druck eines Gases bei 0° p_0 und v_0, und werde das Gas auf die Temperatur t erwärmt, so ist nach dem Gay-Lussacschen Gesetze das nur mehr von dem Gase eingenommene neue Volumen V durch d Beziehung bestimmt: $V = v_0 (1 + \alpha t)$. Das Gas nimmt al jetzt dieses Volumen V bei dem Drucke p_0 ein. Übt man nı mehr an Stelle des ursprünglichen Druckes p_0 den neuen Dr p aus, so gehe das Volumen V in v über. Dann ist nach c Boyle-Mariotteschen Gesetze $p \cdot v = p_0 \cdot V$. Setzt man vorher angegebenen Wert für V ein, so erhält man: $p \cdot v = p$ $(1 + \alpha t)$.

Mit Hilfe dieses allgemeinen Gesetzes ist man imst z. B. das Volumen eines Gases zu berechnen, wenn gleich Druck und Temperaturänderungen eintreten und das Vo unter den ursprünglichen Bedingungen des Druckes ur Temperatur bekannt ist. Man macht von dieser Form

spielsweise Gebrauch, wenn es gilt, das bei beliebigem Druck und beliebiger Temperatur gemessene Volumen eines Gases auf „Normalbedingungen", d. h. 0^0 C. und 760 mm Quecksilber umzurechnen. Diese Umrechnung ist z. B. für die Ermittlung des Molekulargewichtes verdampfbarer Substanzen durch Bestimmung der Dampfdichte (siehe S. 30) erforderlich.

Das oben angegebene allgemeine Gasgesetz läßt sich in folgender Weise umformen: setzen wir für α den Zahlenwert $^1/_{273}$ ein und bringen gleichzeitig den in der Klammer stehenden Ausdruck auf einen Nenner, so ergibt sich $p \cdot v = p_0 \cdot v_0 \cdot \frac{273 + t}{273}$. Die Größe $273 + t$ bezeichnet man auch als „absolute" Temperatur mit dem Symbole T. Da jedes Gas bei der Erwärmung um 1^0 sich um $^1/_{273}$ ausdehnt, bzw. bei Abkühlung sich um denselben Betrag zusammenzieht, ist zu erwarten, daß bei einer Temperatur von -273^0 eine Zusammenziehung um $^{273}/_{273}$ stattgefunden haben, das Volumen also gleich 0 sein muß. Man bezeichnet daher diese Temperatur von -273^0 als absoluten Nullpunkt und die von diesem Punkte aus gemessenen Temperaturen, die sich also von den gewöhnlichen in Celsiusgraden ausgedrückten um 273 unterscheiden, als absolute Temperaturen. Durch Einführung des Ausdruckes T für die absolute Temperatur geht somit die allgemeine Gasgleichung in die Form über: $p \cdot v = \frac{p_0 \cdot v_0}{273} \cdot T$.

Nebenbei bemerkt ist natürlich das Zurückgehen eines Gases auf das Volumen Null nicht zu verwirklichen, da bereits vor Erreichen des absoluten Nullpunktes sämtliche bekannten Gase verflüssigt oder fest geworden sind, ferner die Gasgesetze nur annähernde Gültigkeit besitzen und schon erheblich vor der Verflüssigung des Gases merkliche Abweichungen von den einfachen Gesetzen zu beobachten sind.

Wenden wir das allgemeine Gasgesetz, das also diejenigen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac zusammenfaßt, auf ein Gramm-Molekül oder Mol eines beliebigen Gases an, so ist, wie bereits früher bei Besprechung der Avogadroschen Hypothese auseinandergesetzt (siehe S. 31), für einen be-

stimmten Druck und eine bestimmte Temperatur das Volumen für sämtliche Gase eine konstante Größe. Unter Normalbedingungen, also bei 0^0 und 760 mm Druck, ist für ein Mol demnach v_0 konstant, daher auch der gesamte Ausdruck $\frac{p_0 \cdot v_0}{273}$ eine konstante Größe. Man hat für diese „Gaskonstante" das Zeichen R eingeführt. Unter diesen Umständen nimmt die Gasgleichung für molekulare Mengen von Gasen die einfache Form an $p \cdot v = R \cdot T$. Das Produkt $p \cdot v$ ist demnach proportional der absoluten Temperatur. Dies ist die sogenannte „Zustandsgleichung" der Gase, welche die Beziehungen zwischen Druck, Volumen und Temperatur regelt.

Wenn nun untersucht werden soll, ob sich gelöste Stoffe wie Gase verhalten, so muß man fordern, daß auch für gelöste Substanzen die Gasgesetze Geltung haben müssen. Um diese Folgerung zu prüfen, ist zunächst eine Festsetzung darüber notwendig, was man unter Temperatur, Druck und Volumen bei gelösten Stoffen zu verstehen hat.

Betrachtet man eine in allen Teilen gleichartige Lösung, in welcher also der gelöste Stoff überall gleichmäßig verteilt ist, so kann man als das Volumen des gelösten Körpers unmittelbar das Volumen der Lösung selbst einsetzen. Ebenso wird die Temperatur des gelösten Stoffes ohne Fehler gleich der Temperatur der Lösung gesetzt werden können. Was aber ist als Druck der gelösten Substanz aufzufassen?

Bei der Ermittelung des von einem gelösten Körper ausgeübten Druckes handelt es sich um die Bestimmung desjenigen Teildruckes, den in einem Gemische von zwei Körpern (der Lösung) der eine dieser beiden Bestandteile bewirkt. Zur Feststellung des Wertes dieser Größe kann ein Verfahren[1]) Verwendung finden, mittels dessen es gelingt, in einem Gemenge von zwei Gasen den Teildruck des einen Gases festzustellen. Hierzu könnte man sich folgender Vorrichtung bedienen: Denken wir uns ein zylindrisches Gefäß, das an der oberen Seite

1) Vgl. Walker, Einführung in die physikal. Chemie, deutsch von v. Steinwehr, Stuttgart b. Enke, 1904, S. 203.

mit einem Apparate zur Druckmessung (Manometer) versehen und an der unteren Seite offen ist. Denken wir uns ferner diese Seite verschlossen mit einer Wand, welche die Fähigkeit besitzt, nur das eine Gas hindurch zu lassen, aber nicht das zweite. Als Beispiel wollen wir als Gasgemisch ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff annehmen. Dann zeigt z. B. ein Blech aus dem seltenen Metalle Palladium die Eigentümlichkeit, bei höheren Temperaturen Wasserstoff ungehindert hindurch zu lassen, Kohlensäure dagegen nicht. Das Palladiumblech würde also in diesem Falle eine solche „halbdurchlässige Wand" bilden.

Das erwähnte zylindrische Gefäß werde an der unteren Seite mit einem Palladiumbleche verschlossen und mit Kohlensäure etwa bis zum Drucke von einer Atmosphäre angefüllt. Dann muß also die Kohlensäure in dem Gefäße zurückgehalten werden, da ja das Palladium für dieses Gas nicht durchlässig ist. Das gesamte Gefäß werde nun in ein größeres eingetaucht, in welchem sich Wasserstoff, ebenfalls von einer Atmosphäre Druck befindet. Der Wasserstoff wird nun durch das Palladiumblech auch in das kleinere innere Gefäß infolge seines Bestrebens, jeden dargebotenen Raum auszufüllen, hineindiffundieren.

Trägt man dafür Sorge, daß der Druck des Wasserstoffes in dem äußeren Gefäße ständig auf dem Werte von einer Atmosphäre erhalten bleibt, indem man in dem Maße, wie Wasserstoff in das innere Gefäß eindringt, neuen hinzutreten läßt, so wird die Diffusion des Wasserstoffes durch das Palladiumblech in das innere Gefäß solange erfolgen, bis der Druck des Gases innen und außen gleich geworden ist, d. h. bis der Wasserstoff auch im kleineren Gefäße einen Druck von einer Atmosphäre ausübt. Nun ist aber außerdem in dem engeren Gefäße noch Kohlensäure vom Druck einer Atmosphäre vorhanden, die nach dem vorher gesagten durch das Palladiumblech nicht hinaus diffundieren kann. Wir lesen infolgedessen an dem Manometer des inneren Gefäßes einen Druck von zwei Atmosphären ab, während der Druck des Wasserstoffes im

äußeren Gefäß nur eine Atmosphäre beträgt. Die Differenz dieser beiden Ablesungen gibt uns den Teildruck der Kohlensäure in dem Gemisch mit Wasserstoff an.

Dasselbe gilt naturgemäß, wenn man von vornherein in das innere Gefäß statt reiner Kohlensäure ein beliebiges Gemisch des Gases mit Wasserstoff eingeführt hätte. Wir sind stets imstande, den Teildruck eines Gases in einem Gemenge von zwei Gasen zu ermitteln, sobald es uns gelingt, eine „halbdurchlässige“ Wand zu finden, die das zu bestimmende Gas nicht, wohl aber das zweite in dem Gemenge vorhandene hindurchläßt.

Übertragen wir dieses Ergebnis auf Lösungen, so folgt, daß wir den Teildruck gelöster Stoffe in Lösungen finden können, sobald wir eine halbdurchlässige Wand kennen, welche das Lösungsmittel hindurchläßt, nicht aber den gelösten Stoff.

Derartige halbdurchlässige Wände lassen sich nun in der Tat auffinden. Taucht man z. B. ein umgekehrtes, unten mit einem Stück Schweinsblase verschlossenes Trichterrohr, in welchem sich blaue Kupfervitriollösung befindet, in ein Gefäß mit reinem Wasser, so beginnt die Kupfersulfatlösung in dem Rohre in die Höhe zu steigen, indem Wasser von außen durch die Membran zu der Salzlösung eindringt, während gleichzeitig das Kupfersalz selbst innerhalb des Trichters zurückgehalten wird, da die Schweinsblase für letzteres nicht durchlässig ist. Dieser Vorgang entspricht also durchaus dem Eindringen des Wasserstoffes durch das Palladiumblech zu einer Mischung von Kohlensäure mit Wasserstoff von geringerem Drucke, als er im äußeren Gefäße besitzt. Das Ansteigen der Lösung in dem Trichterrohre erfolgt solange, bis der Druck der Flüssigkeitssäule gleich dem Teildruck der gelösten Substanz ist, entsprechend dem oben angeführten Beispiel eines Gasgemenges. Diesen so meßbaren Teildruck der gelösten Substanz nun bezeichnet man als osmotischen Druck.

Die Wirkung des osmotischen Druckes stellt sich demnach nicht eigentlich als ein Druck, vielmehr eher so dar, als wirke die Salzlösung durch die halbdurchlässige Wand hin-

durch anziehend auf das außerhalb befindliche reine Lösungsmittel. Die Größe wird nur gemessen durch den Druck der Flüssigkeitssäule, der ihr das Gleichgewicht hält. Unter Zugrundelegung kinetischer Anschauungen kann man sich von dem Wesen des osmotischen Druckes etwa in folgender Weise eine Vorstellung machen: Taucht man z. B. eine Schweinsblase bei der vorher beschriebenen Versuchsanordnung in reines Wasser, so wird dieses nach beiden Seiten hin durch die Scheidewand hindurchdiffundieren. Hierbei wird ein Gleichgewichtszustand erreicht werden, der dadurch gekennzeichnet ist, daß in der Zeiteinheit gleichviel Wassermoleküle die Schweinsblase in der einen wie in der anderen Richtung durchdringen. Befindet sich jedoch auf der einen Seite an Stelle des reinen Wassers eine Lösung, z. B. von Kupfersulfat, so wird ein gewisser Betrag der an die Scheidewand gelangenden Teilchen aus den Molekülen des gelösten Stoffes bestehen. Da für diese die Schweinsblase der Voraussetzung nach undurchlässig ist, so wird von der Seite des reinen Lösungsmittels her mehr Teilchen Gelegenheit geboten sein, durch die halbdurchlässige Wand hindurchzudringen, als umgekehrt. Die Wirkung des osmotischen Druckes muß sich demnach darin äußern, daß das Lösungsmittel in die Lösung hineindiffundiert.

Unter Benutzung des Begriffes des osmotischen Druckes an Stelle des Gasdruckes ist es nun möglich, die Gasgesetze auf Lösungen zu übertragen. Nur bedarf es, um die Größe des osmotischen Druckes messen zu können, der Auffindung geeigneter halbdurchlässiger Wände. Solche bieten sich in der Natur in großer Anzahl dar. Denn mit dem Vorhandensein derartiger Membranen und der Wirkung des osmotischen Druckes stehen viele Vorgänge der organischen Natur in engem Zusammenhang.

Hier sind an erster Stelle aus dem Gebiete der Pflanzenphysiologie die Untersuchungen von de Vries[1]) über die sogenannte „Turgorkraft“ zu erwähnen, die das Anschwellen

---

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. **2**, S. 423, 1888; **3**, S. 103, 1889.

der frischen, das Zusammenschrumpfen der verwelkten Zellen bedingt. Bei diesen Versuchen zeigten sich folgende Erscheinungen: Jede Zelle ist erfüllt von einem Inhalt, dem „Protoplasten“. Dieser ist umgeben von einer Haut, die bei der lebenden Zelle unmittelbar an der Zellwand anliegt. Bei der abgestorbenen Pflanze hingegen hat sich der Protoplast von der Zellwand losgelöst und befindet sich zusammengeschrumpft frei schwebend in der Mitte der Zelle.

Die gleichen Erscheinungen lassen sich künstlich hervorbringen, indem man die Zellen einmal in reines Wasser, andererseits in konzentrierte Salzlösungen eintaucht. Die Tatsache findet ihre Erklärung in osmotischen Vorgängen. Die Hülle des Protoplasten bildet nämlich eine halbdurchlässige Membran. Der Inhalt des Protoplasten besteht aus einer Lösung verschiedener organischer Stoffe (u. a. Pflanzensäuren, Zucker usw.) von bestimmtem osmotischem Druck. Taucht man die Zellen in reines Wasser, so findet Diffusion des Wassers durch die Hülle zu dem Inhalt des Protoplasten statt, er dehnt sich aus und legt sich an die Zellwand an. Verwendet man jedoch eine Salzlösung, deren osmotischer Druck größer als der des Protoplasteninhaltes ist, so diffundiert umgekehrt Wasser aus dem Protoplasten in die äußere Flüssigkeit, der Zellkern schrumpft zusammen.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei den roten Blutkörperchen des tierischen Blutes vor.[1]) Diese geben in verdünnten Lösungen ihren roten Farbstoff ab und färben die ganze Flüssigkeit rot. In konzentrierten Lösungen dagegen ziehen sie sich zusammen und sinken zu Boden. Auch die roten Blutkörperchen sind nämlich von einer als halbdurchlässige Wand wirkenden Haut umgeben, welche das Verhalten gegenüber Lösungen verschiedener Konzentration, also verschiedenen osmotischen Druckes, erklärt. In reinem Wasser und in Lösungen, deren osmotischer Druck kleiner ist als der des Zelleninhaltes der roten Blutkörperchen, diffundiert Wasser in das Innere der

1) Hamburger, Zeitschr. f. physikal. Chem. **6**, S. 319, 1890.

elle, diese dehnt sich aus, bis sie endlich zerplatzt und hier-
ei ihren Farbstoff an die äußere Flüssigkeit abgibt.

Ebenso wie die Protoplasten der Pflanzen und die roten
lutkörperchen sind alle Zellen vom einfachsten bis zum kom-
liziertesten Organismus empfindlich gegen Änderungen des
smotischen Druckes. So hat Massart[1]) das menschliche Auge
ır Ermittlung osmotischer Drucke benutzt. Bringt man näm-
ch auf Körpertemperatur erwärmte Lösungen physiologisch
nschädlicher Salze in das Auge, so tritt oberhalb einer be-
immten Konzentration stets sofort Schließen des Auges und
ränenabsonderung ein, indem das Bestreben hervortritt, die
ı konzentrierte Lösung zu verdünnen. Ist dagegen die Kon-
entration unterhalb der Grenze des Schwellenwertes, so bleibt
as Auge offen, indem hierdurch der Lösung Gelegenheit ge-
oten wird, durch Verdunsten auf höhere Konzentration zu
elangen.

Andrerseits wurde das Verhalten von Bazillen gegen os-
otische Änderungen in folgender Weise festgestellt. Bietet
an den Bazillen unter dem Mikroskop in einer Kapillare
leischbrühe an, so bewegen sie sich sofort in die Kapillare
inein. Der Fleischbrühe wurden nun gewisse Stoffe in wech-
elnden Konzentrationen beigemengt. Dann lassen sich, wie van
Hoff[2]) in seinen in Chicago gehaltenen Vorträgen ausführte,
nach ihrem Verhalten verschiedene Klassen von Bakterien
nterscheiden. Sanguinische Arten, wie Polytoma Uvello,
ewegen sich ohne Besinnen in die Kapillare hinein, gehen
doch sogleich zugrunde, sobald die Konzentration des zuge-
tzten Stoffes einen gewissen Betrag überschritten hat. Da-
egen nehmen phlegmatische Arten, wie Bacillus megathe-
ium, die Fleischbrühe nur auf, wenn keine Gefahr zu be-
irchten ist, das heißt wenn die Grenzkonzentration noch nicht
reicht ist. Im anderen Falle kehren sie am Eingange der
apillare wieder um.

1) S. van 't Hoff, Vorträge über physikalische Chemie (Chicago),
raunschweig b. Vieweg, 1902, S. 49.

2) a. a. O.

Von ganz besonderem Interesse aber ist die Beobachtung Loebs[1]), daß ein genügend hoher osmotischer Druck unter Umständen sogar den Vorgang der Befruchtung bis zu einem gewissen Grade zu ersetzen vermag. Bringt man nämlich Eier von bestimmten Seeigelarten in unbefruchtetem Zustande in Meerwasser, so gehen sie binnen kurzem zugrunde. Dagegen ist dies nicht der Fall, wenn man an Stelle des Meerwassers Lösungen von beliebigen Stoffen von genügend hohem osmotischem Druck verwendet. Vielmehr beginnen dann die Eier sich zu entwickeln, und diese Entwicklung kann sogar bis zur beginnenden Bewegungsfähigkeit vorschreiten, ganz unabhängig von der Natur der zugesetzten Stoffe.

Mit Hilfe solcher in der Natur vorkommender halbdurchlässiger Wände, wie sie in den Hüllen z. B. des Protoplasten in Pflanzenzellen oder der roten Blutkörperchen im tierischen Organismus auftreten, ist man nun imstande, verschiedene Lösungen in Bezug auf ihren osmotischen Druck miteinander zu vergleichen. Beispielsweise verfuhr de Vries in der Weise, daß er für verschiedene Stoffe diejenigen Grenzkonzentrationen aufsuchte, welche beim Hineinbringen seiner Pflanzenzellen gerade eben kein Loslösen des Protoplasten von der Zellwand mehr bewirkten. Derartige Lösungen, welche also den gleichen osmotischen Druck besaßen wie der Protoplasteninhalt, mußten demnach auch untereinander gleichen osmotischen Druck besitzen. Die Anwendung natürlicher Membranen war daher nur auf einige bestimmte Zwecke beschränkt. Um Messungen der tatsächlichen Größe des osmotischen Druckes ausführen zu können, bedurfte es noch andrer Hilfsmittel. Solche boten sich dar in den zuerst von M. Traube[2]) beschriebenen „Niederschlagsmembranen“. Bringt man zwei Flüssigkeiten zusammen, welche miteinander unter Bildung eines Niederschlages zu reagieren vermögen, so besitzt die an der Grenzfläche der beiden Lösungen zunächst entstehende Niederschlagshaut die Eigenschaften einer halbdurchlässigen Wand. Man kann diese

1) van 't Hoff, a. a. O.

2) Arch. f. Anat. u. Physiol. 1867, S. 67.

Tatsache sowie gleichzeitig die Wirkungen des osmotischen Druckes veranschaulichen in dem Experimente des „chemischen Gartens“.[1])

Wirft man in eine wässerige Lösung von gelbem Blutlaugensalz, die sich in einem spitz zulaufenden Gefäße (Kelchglas) befindet, einen Kristall von festem Eisenchlorid, so bildet sich an der Berührungsfläche von Kristall und Lösung, das heißt an der gesamten Kristalloberfläche eine dünne Schicht eines blauen Niederschlages von Berlinerblau. Derartige Niederschläge besitzen nun, wie erwähnt, die Eigenschaften von halbdurchlässigen Wänden, sie lassen also nicht die gelösten Salze, wohl aber reines Wasser hindurch. Die Folge hiervon ist, daß im Falle unseres Beispieles Wasser aus der Lösung zu dem Eisenchlorid hineindiffundiert, genau wie bei dem früher betrachteten Falle des Gasgemisches der Wasserstoff durch das Palladiumblech zu der Kohlensäure diffundierte. Das Eisenchlorid wird sich daher infolge des Wasserzutrittes ausdehnen, die sehr dünne Niederschlagsmembran wird aus diesem Grunde an einer Stelle platzen. Sobald nun aber die Eisenchloridlösung mit der äußeren Lösung des gelben Blutlaugensalzes in Berührung tritt, bildet sich an der Grenzschicht eine neue Niederschlagsmembran von Berlinerblau, die von neuem als halbdurchlässige Wand wirkt, so daß der Vorgang der Wasseranziehung und Ausdehnung der Eisenchloridlösung wieder beginnen kann. Auf diese Weise wachsen allmählich durch das ganze Gefäß hindurch schlauchartige Gebilde, deren Inhalt durch das Eisenchlorid braun gefärbt ist, in die hellgelbe Lösung des Blutlaugensalzes hinein. Betrachtet man den geschilderten Prozeß, so fällt einem unwillkürlich eine gewisse äußerliche Ähnlichkeit mit dem Aussehen und Wachsen gewisser organischer Gebilde, z. B. gewisser Pflanzen, auf, die ja auch zu der Bezeichnung „chemischer Garten“ Anlaß gegeben hat.

Solche Niederschlagsmembranen können nun zwar auch

---

1) Danneel, Elektrochemie I, Leipzig b. Göschen, 1905, S. 36.

nicht ohne weiteres zur unmittelbaren Messung des osmotischen Druckes, welcher in wässrigen Lösungen recht erhebliche Werte anzunehmen vermag, verwendet werden, da es sich hierbei nur um dünne Häutchen handelt, welche außerordentlich leicht gesprengt werden können. Dagegen ist man mit Hilfe eines Kunstgriffes imstande, derartigen Membranen genügende mechanische Festigkeit zu verleihen, um sie auch gegen größere Drucke beständig zu machen. Läßt man nämlich die Bildung des Niederschlages innerhalb der Poren eines Tonzylinders vor sich gehen, etwa indem man, um bei dem vorher geschilderten Beispiele zu bleiben, einen mit Lösung von gelbem Blutlaugensalz gefüllten porösen Tonzylinder in Eisenchloridlösung eintaucht, so erhält man Membranen, welche die in Betracht kommenden Drucke zu ertragen vermögen.

Mit Hilfe so behandelter Tonzellen hat nun zuerst Pfeffer[1]) osmotische Drucke wässriger Lösungen festgestellt, indem er die maximale Steighöhe maß, welche die Lösungen in einem unmittelbar mit der Zelle verbundenen Steigrohr beim Eintauchen des die Lösung enthaltenden Gefäßes in reines Wasser erreichten. Auf diese Weise wurden z. B. die folgenden Werte, gemessen in Zentimeter Quecksilber, d. h. durch die Höhe einer Quecksilbersäule, welche dem osmotischen Drucke das Gleichgewicht hielt, beobachtet:

Die osmotischen Drucke einprozentiger Lösungen[2]) betrugen für

Zucker	47,1	cm Quecksilber,
Dextrin	16,6	„ „ ,
Gummi	7,2	„ „ ,
Kaliumnitrat	178	„ „ ,
Kaliumsulfat	193	„ „ .

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, nimmt der osmotische Druck bereits in durchaus nicht konzentrierten Lösungen je

1) Osmot. Untersuchungen, Leipzig 1877.

2) Walker, Einf. in die physikalische Chemie, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1904, S. 207.

ach der Natur des angewandten Stoffes recht erhebliche
Verte, zum Teil mehrere Atmosphären, an. Man könnte dem-
ach die Frage aufwerfen, woher es denn komme, daß die
lasgefäße, in denen sich die Lösungen befinden, unter der
Virkung derartig großer Drucke nicht entzweispringen. Hierauf
t zu erwidern, daß das Glas nur mit der Flüssigkeitsober-
äche in Berührung steht, und daß an einer solchen, wie aus
en Erscheinungen der Oberflächenspannung gefolgert werden
ann, stets ein nach dem Innern der Flüssigkeit gerichteter
innendruck herrscht, welcher den osmotischen Druck noch
rheblich übertrifft.

Pfeffer hat ferner mit Hilfe der erwähnten Vorrichtung
ie Beziehungen zwischen osmotischem Druck und Konzen-
ration der Lösung sowie der Temperatur festgestellt. Für
ie Abhängigkeit des Druckes von dem Gehalte der Lösung
n gelöster Substanz seien die folgenden mit Zuckerlösung
rhaltenen Zahlen angeführt:

Konzentration	Druck	Druckverhältnis
1 %	53,5 cm Quecksilber	53,5,
2 %	101,6 „ „	50,8,
2,74 %	151,8 „ „	55,4,
4 %	208,2 „ „	52,1,
6 %	307,5 „ „	51,3.

Die Werte für das Druckverhältnis, d. h. die berechneten
ahlen für die Konzentration 1 %, weisen in Anbetracht der
chwierigkeit der Versuchsausführung befriedigende Konstanz
uf. Man kann daraus folgern, daß osmotischer Druck und
onzentration einander unmittelbar proportional sind. Der
leichen Zunahme der Konzentration entspricht die gleiche
unahme des osmotischen Druckes. Nun bedeutet die Kon-
entration den Betrag eines Stoffes in der Volumeneinheit der
ösung. Konzentration und Volumen einer Lösung sind ein-
nder umgekehrt proportional; je kleiner die Konzentration
ein soll, um so größer muß das Volumen der Flüssigkeit
ein, in welchem die gleiche Menge des betreffenden Stoffes

gelöst werden muß. Hieraus folgt, daß der osmotische Druck einer Lösung ihrem Volumen umgekehrt proportional ist. Das bedeutet aber nichts anderes als: das Boyle-Mariottesche Gesetz, nach welchem bei Gasen Druck und Volumen umgekehrt proportional sind, besitzt auch für gelöste Stoffe Gültigkeit, wenn man an Stelle des Gasdrucks den osmotischen Druck einführt.

Für die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Temperatur beobachtete Pfeffer[1]) ferner bei Verwendung einer einprozentigen Zuckerlösung folgende Werte:

Temperatur	Druck
6,8°	50,5 cm Quecksilber,
13,2°	52,1 „ „ ,
14,2°	53,1 „ „ ,
22,0°	54,8 „ „ .

Osmotischer Druck und Temperatur sind demnach, wie es das Gay-Lussacsche Gesetz verlangt, ebenfalls proportional. In der folgenden kleinen Tabelle sind einige Werte, die unter der Annahme der Gültigkeit des Gesetzes von Gay-Lussac auch für gelöste Stoffe, d. h. der Proportionalität zwischen osmotischem Druck und absoluter Temperatur berechnet sind zusammengestellt:

		Osmotischer Druck	
Temperatur	Absolute Temp.	gefunden:	berechnet:
14,2°	287,2°	51,0 cm Hg	
32,0°	305,0°	54,4 „	54,2 cm Hg
15,5°	288,5°	52,1 „	
36,0°	309,0°	56,7 „	55,8 „

Aber die Übereinstimmung der Gesetze für den gasförmigen und gelösten Zustand geht noch weiter. Wir haben früher (s. S. 122) gesehen, daß man die Gasgesetze bei Betrachtung eines Mols des betreffenden Gases in die einfache Form zusammenziehen kann: $p \cdot v = R \cdot T$. Die „Gaskonstante“ R ist durch die Beziehung $\frac{p_0 \cdot v_0}{273}$ definiert, worin p_0 den Normal-

1) Wiedergegeben nach Walker a. a. O.

druck, v_0 das Normalvolumen, d. h. den von einem Mol des Gases bei 0° und einem Druck von 760 mm Quecksilber eingenommenen Raum bedeuten. In Gramm-Zentimetereinheiten ausgedrückt beträgt der Normaldruck 1033 g, das Normalvolumen, wie bereits früher erwähnt, 22380 ccm. Die Konstante $R = \frac{p_0 v_0}{273}$ nimmt also den Wert 84678 an.

Um in gleicher Weise den Wert von R für gelöste Stoffe berechnen zu können, verwerten wir die Beobachtung Pfeffers, daß eine 1-prozentige Rohrzuckerlösung bei 0° einen osmotischen Druck von 49,3 cm Quecksilber ausübt. Da das Molekulargewicht des Zuckers 342 beträgt und eine 1-prozentige Lösung zur Anwendung gelangte, ist in diesem Falle das Normalvolumen gleich 34200 ccm, da bei der vorliegenden Konzentration von 1 % 1 g Zucker in 100 ccm der Lösung, mithin 342 g in 34200 ccm enthalten sind. Um den Normaldruck zu erhalten, müssen wir die Höhe der Quecksilbersäule mit 13,59, dem spezifischen Gewichte des Quecksilbers, also dem Gewichte von 1 ccm, multiplizieren. Für R ergibt sich demnach der Wert $\frac{49,3 \times 34200 \times 13,59}{273} = 83900$. Es findet also auch zahlenmäßig gute Übereinstimmung zwischen den Werten von R für den gelösten und gasförmigen Zustand statt.

Die nächste wichtige Folgerung, die man aus der Anwendbarkeit der Gasgesetze auf gelöste Stoffe ziehen kann, ist die Übertragung der Avogadroschen Hypothese auf Lösungen. Wir kommen dann zu dem Satze (vgl. S. 32), daß im Verhältnis der Molekulargewichte stehende Gewichtsmengen verschiedener Stoffe im gleichen Volumen gelöst bei gleicher Temperatur den gleichen osmotischen Druck ausüben. Auf Grund dieses Satzes ist es möglich, die Molekulargewichte gelöster Stoffe in einfacher Weise durch Messung des osmotischen Druckes zu ermitteln. Ist das Molekulargewicht eines Stoffes bekannt, das eines anderen zu ermitteln, so braucht man nur diejenige Konzentration der zweiten Verbindung aufzusuchen, welche den gleichen osmotischen Druck unter sonst gleichen Bedingungen

besitzt wie eine bekannte Menge der ersten Substanz. Die Gewichtsmengen beider Stoffe stehen dann unmittelbar im Verhältnis ihrer Molekulargewichte. Während man also früher nur die Molekulargewichte von solchen Körpern bestimmen konnte, welche entweder an sich gasförmig waren oder durch Verdampfung in den gasförmigen Zustand übergeführt werden konnten, ist man durch die Übertragung der Avogadroschen Hypothese auf Lösungen in der Lage, die Konstante auch bei allen Verbindungen zu ermitteln, welche sich in einem beliebigen Lösungsmittel auflösen.

Freilich ist die unmittelbare Messung des osmotischen Druckes wegen der geringen Beständigkeit der erforderlichen halbdurchlässigen Membranen recht schwierig. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß es Pfeffer in späterer Zeit selbst nicht mehr gelang, Zellen herzustellen, welche die in Betracht kommenden hohen osmotischen Drucke aushielten. Die Erzielung von Niederschlagshäutchen von genügender mechanischer Festigkeit ist nämlich in hohem Maße von Zufälligkeiten abhängig. Dagegen hat sich gezeigt, daß an Stelle des osmotischen Druckes andere leichter meßbare Eigenschaften von Lösungen, die dem osmotischen Drucke proportional sind, mit gleichem Erfolge verwendet werden können. Hierher gehört in erster Linie die Dampfspannung.[1])

Jede Flüssigkeit besitzt bei jeder Temperatur das Bestreben, in den dampfförmigen Zustand überzugehen. Als Maß dieses Bestrebens dient der Dampfdruck, der also je nach der Temperatur verschieden ist, für jeden Wärmegrad aber einen ganz bestimmten Wert besitzt. Diese Größe wird nun durch Zusatz eines zweiten Stoffes, welcher sich in der Flüssigkeit löst, verringert. Die durch die Gegenwart des gelösten Stoffes hervorgerufene Dampfspannungserniedrigung ist, wie sich theoretisch mit aller Schärfe ableiten läßt — die Erörterung dieser Beziehung würde jedoch an dieser Stelle zu weit führen —, dem osmotischen Druck der betreffenden ge-

1) van't Hoff, Zeitschrift f. physikal. Chem. 1, S. 494, 1887; Arrhenius, ebenda 3, S. 115, 1889.

rade vorliegenden Lösung proportional. Es gilt daher auch der Satz: Die im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehenden Gewichtsmengen zweier Stoffe, im gleichen Volumen desselben Lösungsmittels gelöst, bewirken bei der gleichen Temperatur die gleiche Dampfspannungserniedrigung.

Da aber auch die Messung des Dampfdruckes von Flüssigkeiten nicht zu den einfachsten Arbeiten gehört, kann man zu einer anderen Größe, die ihrerseits wieder in nächster Beziehung zur Dampfspannung steht, seine Zuflucht nehmen, nämlich zur Bestimmung des Siedepunktes.[1]) Unter Siedepunkt versteht man bekanntlich diejenige Temperatur, bei welcher die Dampfspannung einer Flüssigkeit den Atmosphärendruck eben überwindet. Durch Auflösung einer zweiten Verbindung in dem reinen Lösungsmittel wird nach dem vorher Gesagten die Dampfspannung der Flüssigkeit einen niedrigeren Wert annehmen. Um den Atmosphärendruck überwinden zu können, muß daher eine höhere Temperatur angewendet werden als ursprünglich, denn je höher die Temperatur ist, um so größer ist im allgemeinen auch der Dampfdruck einer Flüssigkeit. Durch die Verminderung der Dampfspannung infolge der Gegenwart eines gelösten Stoffes wird daher der Siedepunkt erhöht. Und zwar wird eine um so größere Siedepunktserhöhung erforderlich sein, je größer die Dampfspannungsverminderung ist. Auch die Siedepunktserhöhung ist also dem osmotischen Druck proportional und kann daher ebenfalls zur Ermittlung der Molekulargröße gelöster Verbindungen verwandt werden.

Von Versuchsanordnungen zur Ausführung derartiger Bestimmungen sei die von Beckmann[2]) angegebene hier erwähnt. Man ermittelt zunächst mit Hilfe eines in $^1/_{100}$ Grade geteilten Thermometers den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels, fügt sodann eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Stoffes hinzu und bestimmt den Siedepunkt der Lösung. Die Ther-

1) Beckmann, ebenda 4, S. 532, 1889; 6, S. 437, 1890 usf.

2) a. a. O.

mometerkugel muß sich hierbei naturgemäß in der Flüssigkeit selbst, nicht in dem Dampfe befinden, da letzterer ja stets nur die Temperatur des siedenden reinen Lösungsmittels aufweist, falls nicht etwa der gelöste Stoff mit den Dämpfen des Lösungsmittels flüchtig ist. Man muß infolgedessen besondere Vorsichtsmaßregeln anwenden, um die Überhitzung der Flüssigkeit zu vermeiden. Zu diesem Zwecke hat sich die Anwendung von kleinen Tetraëdern aus Platin, welche das Sieden sehr erleichtern, besonders bewährt. In vielen Fällen hat es sich ferner als vorteilhaft erwiesen, in Abänderung der ursprünglichen Beckmannschen Arbeitsweise die Erhitzung der Flüssigkeit mittels des Dampfes des reinen Lösungsmittels vorzunehmen, wie es zuerst Sakurai[1]) vorgeschlagen, später Landsberger[2]) zu einem sehr bequem ausführbaren, meist nach ihm benannten Verfahren ausgestaltet hat.

Noch einfacher auszuführen als die Siedemethode ist das im Laboratorium am häufigsten angewandte Verfahren der Ermittlung der Molekulargrößen gelöster Verbindungen durch die Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung. Auch diese Größe steht, wie sich theoretisch auf etwas umständlicherem Wege als im Falle der Siedepunktserhöhung ableiten läßt, in direkter Proportionalität zur Dampfspannungserniedrigung, also auch zum osmotischen Druck. Auch bei diesem Verfahren ermittelt man zunächst in einer äußerst einfachen von Beckmann[3]) zuerst angegebenen Vorrichtung den Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels, setzt sodann eine abgewogene Menge der zu prüfenden Verbindung hinzu und bestimmt den Schmelzpunkt von neuem. Die Berechnung des Molekulargewichtes aus Gefrierpunktsversuchen kann man einfach in folgender Weise darstellen: Geben c g der gelösten Substanz die Gefrierpunktserniedrigung D, so beträgt die durch 1 g hervorgerufene Depression D/c. Bezeichnet man das Molekular-

1) Journ. chem. soc. **61**, S. 989, 1892.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, S. 458, 1898.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, S. 638, 1888. Vgl. H. Biltz, Praxis der Molekelgewichtsbestimmung bei Berlin, Fischer, 1898.

gewicht der gelösten Verbindung mit M, so würde das Grammmolekül der Verbindung die Schmelzpunktserniedrigung $M \cdot D/c$ hervorrufen. Diese „molekulare Gefrierpunktserniedrigung" ist nun für ein und dasselbe Lösungsmittel konstant, da ja nach der Avogadroschen Hypothese im Verhältnis der Molekulargewichte stehende Gewichtsmengen verschiedener Stoffe im gleichen Volumen desselben Lösungsmittels gelöst gleichen osmotischen Druck besitzen, mithin auch die gleiche Schmelzpunktserniedrigung bewirken. Bezeichnen wir diese Konstante mit k, so erhalten wir die Gleichung: $M \cdot D/c = k$. Ist der Wert von k durch Verwendung von Stoffen mit bekanntem Molekulargewicht einmal für ein Lösungsmittel festgestellt, so kann man durch Messung der durch die Gewichtsmenge c einer beliebigen Verbindung hervorgerufenen Schmelzpunktserniedrigung D das unbekannte Molekulargewicht

$$M = k \cdot \frac{c}{D}$$

berechnen.

Nach den angegebenen Verfahren war es möglich, die Molekulargröße zumal vieler organischer Stoffe, die wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit zur Dampfdichtebestimmung nicht hatten verwendet werden können, mit einiger Sicherheit zu ermitteln und damit die wichtigste Grundlage für die Aufklärung der Struktur der betreffenden Verbindung zu schaffen.

Während so die osmotischen Methoden auf dem Gebiete der organischen Chemie vornehmlich auf Grund der Untersuchungen Raoults[1]) zu schönen Erfolgen führten, stellten sich unvorhergesehene Schwierigkeiten ein, als man begann, auch die wässerigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Benutzt man nämlich als Gefrierpunktskonstante des Wassers denjenigen Wert der Konstante k, welcher sich aus den Messungen mit organischen Stoffen wie Zucker, Alkohol usw. berechnete, so ergaben sich für die Molekulargewichte der genannten an-

1) Compt. rend. **87**, S. 167, 1878; **94**, S. 1517, 1882; **95**, S. 188 u. 1030, 1882

organischen Verbindungen Werte, die zum Teil nur wenig, zum Teil aber auch sehr erheblich kleiner waren, als den bekannten Atomgewichten der in der Verbindung enthaltenen Elemente entsprach. Da Molekulargewicht und Gefrierpunktserniedrigung umgekehrt proportional sind, entsprechend der Gleichung $M = k \cdot c/D$, so bedeutet dies Ergebnis, daß die gefundenen Schmelzpunktserniedrigungen bei anorganischen Körpern in wässeriger Lösung größer waren, als der Theorie nach zu erwarten gewesen wäre. In der folgenden Tabelle seien die Gefrierpunktskonstanten einiger Stoffe in wässeriger Lösung, also die in Celsiusgraden ausgedrückten Schmelzpunktserniedrigungen, welche ein Mol der gelösten Stoffe in 100 g des Lösungsmittels hervorrufen würde, zusammengestellt[1]):

	Organische Stoffe:		
Rohrzucker	18,5	Harnstoff	17,2
Methylalkohol	17,3	Glyzerin	17,1
Äthylalkohol	17,3	Phenol	15,5
Äther	16,6	Anilin	15,3
	Schwache Säuren und Basen:		
Essigsäure	19,0	Schwefelwasserstoff	19,2
Oxalsäure	22,9	Ammoniak	19,9
Blausäure	19,4	Weinsäure	19,5
	Starke Säuren und Basen:		
Salzsäure	39,1	Kalilauge	35,3
Salpetersäure	35,8	Natronlauge	36,2
Schwefelsäure	38,2	Calciumhydroxyd	48,0
	Neutralsalze:		
Chlorkalium	33,6	Natronsalpeter	34,0
Chlornatrium	35,1	Kaliumkarbonat	41,8
Chlorammonium	34,8	Kaliumsulfat	39,0
Jodkalium	35,2	Bleinitrat	37,4
Zyankalium	32,2	Kaliumoxalat	46,8
Kalisalpeter	30,8	Chlorcalcium	49,9

1) Roloff, Elektrolytische Dissoziation, Berlin bei Springer 1902, S. 30.

Während somit in wässeriger Lösung die Gefrierkonstanten der schwachen Säuren und Basen durchschnittlich nur wenig höher sind als die der organischen Stoffe, sind die Werte für die starken Basen und Säuren, sowie für die Neutralsalze zwei bis dreimal so groß wie in dem genannten Falle.

Zur Erklärung dieser Tatsache erscheint allerdings von vornherein die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Gefrierpunktskonstante für wässerige Lösungen den zuletzt angeführten höchsten Werten, z. B. des Chlorcalciums, entspricht. In diesem Falle würden die Molekulargewichte der zuletzt angeführten Verbindungen normale Größe besitzen, die der übrigen Verbindungen, zumal der organischen Stoffe, größer ausfallen als der Theorie nach zu erwarten wäre. Ein derartiger Befund ließe sich leicht denken, wenn man annimmt, daß die betreffenden Stoffe in wässeriger Lösung nicht einfache Molekulargröße besitzen, sondern daß mehrere Moleküle sich zu größeren Komplexen vereinigt hätten.

Ähnliche Fälle waren nämlich auch bereits bei gasförmigen Verbindungen bekannt. So hatte Cahours[1]) bei der Ermittlung des Molekulargewichtes von Essigsäure nach dem Dampfdichteverfahren bei Temperaturen dicht oberhalb des Siedepunktes größere Werte der Dampfdichte, also ein höheres Molekulargewicht gefunden, als der Formel der Essigsäure $C_2H_4O_2$ entspricht. Auch hier mußte zur Erklärung dieser Tatsache die Annahme der Vereinigung von mehreren Molekülen zu größeren Komplexen herangezogen werden.

Jedoch war für den oben erwähnten Fall der wässerigen Lösungen die angedeutete Erklärungsweise nicht anwendbar. Wie nämlich zuerst van't Hoff[2]) bewiesen hat, läßt sich die Gefrierpunktskonstante auf rein thermodynamischem Wege berechnen, wenn man die latente Schmelzwärme und die Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels kennt. Für das Wasser erhält man auf diesem Wege die Zahl 18,9°. Diesem Werte

1) Compt. rend. **19**, S. 771, 1844.
2) a. a. O.

kommen, wie aus den vorher mitgeteilten Tabellen hervorgeht, die mit organischen Stoffen beobachteten Konstanten, z. B. des Zuckers 18,5, sehr nahe. Man ist deshalb gezwungen, das Verhalten gerade der organischen Stoffe in wässeriger Lösung als das normale anzusehen, während die bei den anorganischen Stoffen aufgefundenen Abweichungen eine besondere Deutung erfordern.

Eine Erklärung für das Auftreten anscheinend zu kleiner Molekulargewichte, also zu großer Gefrierpunktserniedrigungen, bei den wässerigen Lösungen anorganischer Säuren, Basen und Salze ist nun auf Grund von Beobachtungen möglich, welche gelegentlich der Dampfdichtebestimmungen gewisser Elemente und Verbindungen gemacht wurden. Als Beispiel diene die Ermittlung der Molekulargröße des Jods. Bei seinen diesbezüglichen Versuchen fand Victor Meyer[1]), daß die Dampfdichte des Jods bis zu einer Temperatur von etwa 600° der Formel J_2 entsprechende normale Werte lieferte (8,7 bis 8,8, Theorie 8,77), daß dagegen von der genannten Temperatur ab stets kleiner werdende Zahlen gefunden wurden, bis bei einer Temperatur von 1400° und darüber die Werte wieder konstant wurden, nunmehr aber nur noch die Hälfte der ursprünglichen Zahl betrugen. Als einzige Erklärung für diese Tatsache blieb die Annahme, daß die aus zwei Atomen Jod bestehenden Moleküle des Joddampfes von 600° an sich in die einzelnen Atome zu spalten beginnen, und daß dieser Zerfall bei 1400° vollständig geworden ist.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Dampfdichtebestimmung einiger Verbindungen, z. B. des Chlorammoniums, erhalten. Auch hier sank oberhalb einer gewissen Temperatur der ursprünglich normale, der Formel NH_4Cl entsprechende Wert des Molekulargewichts unter diesen Betrag, so daß auch in diesem Falle anscheinend ein zu niedriges Molekulargewicht gefunden wurde. Auch hier ließ sich jedoch die gleiche Deutung wie im Falle des Jods anwenden. Wie nämlich experi-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, S. 394 u. 1010, 1880.

mentell leicht nachzuweisen ist, zerfällt das Chlorammonium bei höherer Temperatur in Ammoniak und Salzsäure. Infolge der hierdurch bedingten Vergrößerung der Anzahl der dampfförmigen Teilchen wird von dem gesamten Dampfe bei konstantem Druck ein größeres Volumen eingenommen, als wenn sämtliche Chlorammoniumteilchen ungespalten geblieben wären. Denn nach der Avogadroschen Hypothese hängt der eingenommene Raum bei Gasen ja nur von der Anzahl, nicht von der Art der gasförmigen Teilchen ab. Da Volumen und Dampfdichte, das Gewicht der Volumeneinheit, einander umgekehrt proportional sind, entspricht dem zu großen Volumen ein zu kleiner Wert der Dampfdichte, mithin auch des Molekulargewichtes. Umgekehrt deutet demgemäß ein zu kleiner Wert der Molekulargröße auf einen Zerfall des ursprünglichen Moleküles in zwei oder mehr Bruchstücke hin.

Übertragen wir diese Folgerungen auf den vorerwähnten Fall der wässerigen Lösungen anorganischer Verbindungen, so können wir aus den zu großen Werten der Gefrierpunktserniedrigung, die das Molekulargewicht also zu klein erscheinen lassen, wiederum auf eine Vergrößerung der Anzahl der gelösten Teilchen schließen. Denn die Vergrößerung der Gefrierpunktserniedrigung entspricht einem zu hohen osmotischen Drucke. Die Vermehrung der gelösten Teilchen würde ja aber auch bei konstantem Volumen eine Vergrößerung des osmotischen Druckes zur Folge haben, da letzterer wiederum auf Grund der Avogadroschen Hypothese, die auch für Lösungen Gültigkeit besitzt, nur von der Anzahl, nicht von der Natur der gelösten Stoffe abhängig ist.

So zwingen die Abweichungen im osmotischen Verhalten der wässerigen Lösungen anorganischer Säuren, Basen und Salze mit Notwendigkeit zu der Annahme, daß in der Lösung teilweiser oder vollständiger Zerfall der Moleküle der gelösten Verbindung in kleinere Bruchstücke eingetreten sein muß. Welcher Art sind nun aber diese Spaltungsstücke?

Die Antwort auf diese zunächst sehr schwierig erscheinende Frage wird durch die zuerst von Arrhenius festgestellte

Tatsache erleichtert, daß gerade die gleichen Verbindungen, welche in dem osmotischen Verhalten von anderen abweichen, es sind, deren wässerige Lösungen vor denen anderer Stoffe durch die Fähigkeit ausgezeichnet sind, den elektrischen Strom leiten zu können. In der Tat hat erst die elektrische Leitfähigkeit derartiger Lösungen einen tieferen Einblick in die Natur der Vorgänge innerhalb der Lösung ermöglicht.

Zehnte Vorlesung.

Bekanntlich unterscheidet man in der Elektrizitätslehre zwischen sogenannten Leitern erster und zweiter Klasse. Zu den ersteren gehören die Metalle, welche den Strom ohne weitere stoffliche Veränderung zu leiten vermögen. Die hauptsächlichsten Vertreter der zweiten Klasse, der Elektrolyte, sind die wässerigen Lösungen anorganischer Säuren, Basen und Salze. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß beim Hindurchleiten des elektrischen Stromes gleichzeitig chemische Zersetzung eintritt. Die erste bedeutsame Theorie über die Vorgänge, die sich beim Durchgang eines elektrischen Stromes durch eine wässerige Lösung abspielen, rührt von Berzelius her. Dieser ging, wie bereits erwähnt (s. S. 41), von der Beobachtung aus, daß Neutralsalze unter der Einwirkung des Stromes in Säure und Base zerfallen. Er nahm daher an, daß die Salze durch Zusammentreten der elektropositiven Base und der elektronegativen Säure unter Ausgleich der elektrischen Ladungen entstehen, und daß beim Zuführen neuer Elektrizitätsmengen, also beim Hindurchleiten des Stromes das Salzmolekül in seine ursprünglichen Bestandteile wieder gespalten wird. Dieser Auffassung entsprechend sollte man aber annehmen, daß die Zersetzung der gelösten Teile zuerst an einzelnen Molekülen, etwa in der Mitte des Gefäßes stattfinden müßte und die in Freiheit gesetzten Bestandteile der ursprünglichen Verbindung, also Säure und Base, von da aus sich zu den Polen, welche den elektrischen Strom in die Lösung schicken, bewegten. Das ist jedoch nicht der Fall. Verfährt man in der früher angeführten Weise, indem man durch eine mit Lackmustinktur gefärbte Lösung von schwefelsaurem Kalium den elektrischen Strom schickt, so kann man beobachten, daß die Rot- bzw. Blaufärbung der vorher violetten Flüssigkeit

zuerst an den die Zuführung des Stromes vermittelnden Platinblechen, den **Elektroden**, auftritt und sich allmählich erst von hier aus durch das ganze Gefäß verbreitet. Das Auftreten der Zersetzungsprodukte an den beiden Polen findet ferner stets sofort im Augenblicke des Stromschlusses statt, während man nach der Berzeliusschen Auffassung erwarten sollte, daß erst geraume Zeit vergehen müßte, bevor die durch Spaltung eines Moleküls erzeugten Zersetzungsprodukte sich voneinander getrennt und zu den Polen begeben hätten.

Um das gleichzeitige Auftreten der Zersetzungsprodukte an räumlich verschiedenen Stellen, eben den Elektroden, zu erklären, stellte Grotthus[1]) eine neue Theorie auf, welche lange Zeit hindurch herrschend blieb: die der **Wanderung der gelösten Teilchen.** Nach dieser Anschauung besteht die erste Wirkung des elektrischen Stromes auf die Lösung darin, daß die ursprünglich beliebig gerichteten Moleküle des gelösten Stoffes sämtlich eine bestimmte Orientierung derart annehmen, daß alle positiv geladenen Teilchen sich dem negativen, die negativ geladenen dem positiven Pol zukehren. Schematisch läßt sich dieser Vorgang z. B. für eine Chlorkaliumlösung in folgender Weise darstellen:

I.

$$\overset{-}{\big|}\;\overset{+\,-}{KCl}\;\overset{+\,-}{KCl}\;\overset{+\,-}{KCl}\;\overset{+\,-}{KCl}\;\overset{+\,-}{KCl}\;\overset{+\,-}{KCl}\;\overset{+\,-}{KCl}\;\overset{+\,-}{KCl}\;\overset{+}{\big|}$$

Sodann werden die den Polen zunächst befindlichen Moleküle zersetzt, indem z. B. das negative Chlorteilchen am positiven Pol seine Ladung ausgleicht und als elementares Chlor entweicht. Das zurückbleibende Kaliumteilchen verbindet sich mit dem Chlor des Nachbarmoleküles, dessen Kaliumteilchen entreißt wieder dem nächsten Moleküle das Chlor und so fort. Schematisch erhält man dann das folgende Bild:

II.

$$K\;\overset{-}{\big|}\;\overset{-\,+}{ClK}\;\overset{-\,+}{ClK}\;\overset{-\,+}{ClK}\;\overset{-\,+}{ClK}\;\overset{-\,+}{ClK}\;\overset{-\,+}{ClK}\;\overset{-\,+}{ClK}\;\overset{+}{\big|}\;Cl$$

1) Ann. chim. phys. **58**, S. 64, 1806; **63**, S. 20, 1808.

Nunmehr findet wieder wie ursprünglich die erste Orientierung der gelösten Moleküle statt, so daß alle positiven Teilchen dem negativen, die negativen dem positiven Pol zugekehrt sind, und das Spiel der Zersetzung, Wiedervereinigung und „grande chaine“ kann von neuem beginnen:

III.

$$\overset{-}{\Big|}\quad \overset{+}{K}\overset{-}{Cl}\quad \overset{+}{K}\overset{-}{Cl}\quad \overset{+}{K}\overset{-}{Cl}\quad \overset{+}{K}\overset{-}{Cl}\quad \overset{+}{K}\overset{-}{Cl}\quad \overset{+}{K}\overset{-}{Cl}\quad \overset{+}{K}\overset{-}{Cl}\quad \overset{+}{\Big|}$$

Auf diese Weise konnte also in der Tat die Beobachtung, daß bei der Zersetzung einer wässerigen Lösung durch den elektrischen Strom die Spaltungsprodukte zuerst an den Polen auftreten, gedeutet werden. Gleichzeitig war hierdurch die für die Zukunft sehr fruchtbringende Vorstellung eingeführt, daß mit dem Hindurchleiten des Stromes durch wässerige Lösungen eine Fortbewegung der gelösten Teile durch die Flüssigkeit Hand in Hand geht.[1]) Trotzdem bot auch die Grotthussche Theorie noch Angriffspunkte dar. So hätte man annehmen sollen, daß ein Teil der elektrischen Kraft verbraucht werden müsse, um das Auseinanderreißen der Moleküle in ihre Bestandteile zu bewirken. Die hier in Betracht kommende Kraft ist die elektromotorische Kraft. Für sie gilt das für elektrische Erscheinungen grundlegende Ohmsche Gesetz, wonach Proportionalität zwischen elektromotorischer Kraft und Stromstärke, d. h. der in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes des Elektrizitätsleiters gehenden Elektrizitätsmenge, besteht. Falls wirklich, wie nach Grotthus anzunehmen ist, ein Teil der elektromotorischen Kraft dazu verbraucht worden wäre, um die Trennung der Bestandteile der gelösten Moleküle zu bewirken, so sollte man erwarten, daß diese Proportionalität nicht bestehen bleibt. Wie jedoch sehr genaue experimentelle Messungen ergeben haben, lassen sich auch bei sehr kleinen elektromotorischen Kräften keinerlei Abweichungen vom Ohmschen Gesetze nachweisen.

---

1) Vgl. Hittorf 1855—1859, Ostwalds Klassiker Nr. 21 u. 23, 1891.

Infolgedessen stellte Clausius[1]) die Hypothese auf, daß in der Lösung von vornherein die die Stromleitung bedingenden Bruchstücke der Moleküle, die man nach Faradays[2]) Vorgang als Ionen bezeichnet, in freiem Zustande enthalten sind, demnach die Moleküle nicht erst durch die Einwirkung des elektrischen Stromes gespalten zu werden brauchen. Als Grund für das Vorhandensein „freier Ionen" nahm Clausius an, daß die Moleküle der gelösten Substanz entsprechend der kinetischen Theorie innerhalb der Flüssigkeit in lebhafter Bewegung sich befänden und häufig miteinander zusammenprallten. Durch derartige Zusammenstöße würde teilweiser Zerfall der Moleküle bewirkt, während gleichzeitig an anderen Stellen gerade zusammentreffende Spaltungsstücke sich wieder zu vollständigen Molekülen vereinigten.

Aber auch der Fortschritt, den die Anschauung von Clausius gegenüber den älteren Theorien brachte, genügte noch nicht. Wenn die Elektrizitätsleitung in erster Linie durch die Gegenwart freier Ionen bedingt war, so war zu erwarten, daß die Lösung den Strom um so besser zu leiten vermochte, je konzentrierter sie war. Denn die freien Ionen sollten ja durch das Zusammenprallen von Molekülen in der Lösung erzeugt werden, und je kleiner der Raum war, in welchem eine bestimmte Menge der untersuchten Substanz gelöst war, um so häufiger mußte Gelegenheit zu Zusammenstößen zwischen Molekülen, mithin zur Bildung freier Ionen gegeben sein. Die angegebene Folgerung trifft nun nicht zu. Denn wie zuerst Kohlrausch[3]) gezeigt hat, nimmt die sogenannte molekulare Leitfähigkeit eines Stoffes mit steigender Verdünnung der Lösung zu. Von dieser molekularen Leitfähigkeit kann man sich in folgender Weise ein Bild machen: Wie schon seit langer Zeit bekannt, ist das Leitvermögen von Leitern zweiter Klasse vornehmlich von dem gelösten Stoffe, aber nicht von

1) Pogg. Ann. **101**, S. 338, 1857.

2) Pogg. Ann. **32**, S. 435, 1834.

3) Vgl. Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen d. Elektrolyte, Leipzig bei Teubner 1898.

dem Lösungsmittel abhängig. Reines Wasser leitet den Strom so wenig, daß man im allgemeinen seine Leitfähigkeit praktisch vernachlässigen kann. Erst durch die Auflösung der betreffenden Verbindungen wird die Stromleitung ermöglicht. Man hat daher als zweckmäßig erachtet, die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen nicht wie bei Leitern erster Klasse nach Länge und Querschnitt des von Strom durchflossenen Metalles, sondern nach dem Gehalte der Lösung an gelöster Substanz zu messen. Unter molekularer Leitfähigkeit versteht man demgemäß dasjenige Leitvermögen, das ein Grammmolekül der betreffenden Verbindung in wässeriger Lösung aufweist. Dieser Wert ist nun, wie bereits angedeutet, nicht konstant, sondern von der Verdünnung der Lösung abhängig, und zwar um so größer, je verdünnter die Lösung ist. Man kann diese Gesetzmäßigkeit im Experiment leicht auf folgende Art veranschaulichen:

Als Zersetzungsgefäß diene ein Trog, dessen zwei breite Seiten von planparallelen Glasplatten, dessen schmale Seiten von zwei Holzstreifen gebildet werden, welche mit Silberblech überzogen sind. In den Trog werde eine konzentrierte Lösung von Silbernitrat gebracht. Schickt man durch die Zelle einen elektrischen Strom, z. B. eines Akkumulators, so zeigt ein in den Stromkreis geschaltetes empfindliches Meßinstrument für elektrische Ströme einen bestimmten Ausschlag des Zeigers. Fügt man nunmehr zu der Lösung im Troge Wasser hinzu, so wird der Ausschlag am Meßinstrument allmählich größer, die Leitfähigkeit der Lösung nimmt also zu. Das Ansteigen der Leitfähigkeit erfolgt jedoch nicht proportional der Verdünnung, vielmehr wird der Zuwachs des Leitvermögens allmählich kleiner beim Hinzufügen gleich großer Wassermengen, und schließlich erreicht die an dem Ausschlage des Zeigers meßbare Leitfähigkeit der Lösung einen konstanten Endwert, der nun auch auf Zusatz beliebig großer Wassermengen seine Größe nicht mehr ändert.

Um die von Kohlrausch beobachtete Vergrößerung der molekularen Leitfähigkeit wässriger Lösungen mit steigender

Verdünnung, die zu der Clausiusschen Auffassung im Widerspruch steht, zu erklären, änderte Arrhenius[1]) die Theorie der freien Ionen in folgender Weise ab: er macht die Annahme, daß zwar die Leitung des Stromes innerhalb der Lösung ausschließlich durch die freien Ionen bedingt wäre, die Menge der in der Lösung vorhandenen Ionen ist aber für jede Konzentration ganz bestimmt, und zwar nimmt sie mit steigender Verdünnung zu, bis bei sehr großer (unendlicher) Verdünnung sämtliche Moleküle vollkommen in ihre Ionen zerfallen seien. Diesem vollständigen Zerfall entspreche der konstante Endwert der Leitfähigkeit, den Kohlrausch für die von ihm untersuchten Säuren, Basen und Salze experimentell festgestellt hatte. Das Neue an der Auffassung von Arrhenius war demnach, daß die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen bedingt ist durch die Menge der in der Lösung vorhandenen freien Ionen. Diese aber hängt wiederum in erster Linie von dem Grade der Verdünnung ab. Diese Auffassung führt sogleich einen sehr wichtigen Schritt weiter. Wir sind nämlich bei Annahme der angeführten Vorstellungen in der Lage, die Menge der freien Ionen im Verhältnis zu der Gesamtmenge der gelösten Substanz zahlenmäßig zu berechnen.

Bezeichnet man als „Dissoziationsgrad" denjenigen Betrag, zu welchem der Zerfall der Moleküle in der betreffenden Lösung stattgefunden hat, so folgt aus dem Vorhergesagten, daß die Leitfähigkeit einer Lösung dem Dissoziationsgrade proportional sein muß. Bezeichnet man den Dissoziationsgrad mit α, die Leitfähigkeit mit Λ, so gilt die Gleichung $\Lambda = k \cdot \alpha$, worin k eine Konstante, den Proportionalitätsfaktor, bedeutet. Für unendliche Verdünnung nimmt die Gleichung die Form an $\Lambda_\infty = k \cdot \alpha_\infty$, wobei Λ_∞ den Grenzwert der Leitfähigkeit, α_∞ den Dissoziationsgrad bei unendlicher Verdünnung darstellt. Der letztere ist nun gleich 1, da ja in dem angegebenen Grenzfall sämtliche Moleküle vollständig in Ionen zerfallen sind, mithin das Verhältnis der gespaltenen zu den gesamten Molekülen 1

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, S. 631, 1887.

beträgt. Durch Einsetzen dieses Wertes in die zweite Gleichung erhalten wir: $\Lambda_\infty = k$, und durch Division ergibt sich aus Gleichung 1 und 3 der Ausdruck: $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha$. Wir sind also imstande, den Dissoziationsgrad einer Lösung zu messen, wenn wir die elektrische Leitfähigkeit bei der betreffenden Verdünnung bestimmen und den Grenzwert des Leitvermögens bei unendlicher Verdünnung kennen.

Die so berechneten Dissoziationsgrade wässriger Lösungen würden an sich vielleicht wenig Bedeutung haben, wenn sie nicht durch Beobachtungen aus ganz anderen Gebieten in vortrefflicher Weise ergänzt würden. Wir haben vorher gesehen, daß die Untersuchung der osmotischen Eigenschaften der wässrigen Lösungen mit zwingender Notwendigkeit zu dem Schlusse geführt hatte, daß die Abweichungen, die sich im Falle der anorganischen Säuren, Basen und Salze vom normalen Verhalten organischer Stoffe ergeben hatten, auf eine Vermehrung der Teilchen innerhalb der Lösung hindeuteten. Zu der genau gleichen Folgerung führen nun aber auch auf gänzlich unabhängigem Wege die zuletzt betrachteten Erscheinungen der Zersetzung wässriger Lösungen durch den elektrischen Strom, der Elektrolyse. Da liegt es denn nahe, anzunehmen, daß es dieselben Teilchen sind, welche einerseits die abweichenden Werte der Gefrierpunktserniedrigung usw., andrerseits die elektrische Leitfähigkeit bedingen. Wir müssen beide Eigenschaften den Ionen zuschreiben. Diese Auffassung wird nun auf das glänzendste bestätigt durch die quantitativen Beziehungen. Wenn es nämlich wiederum die Ionen sind, die auch die unregelmäßigen Werte der Gefrierpunktserniedrigungen hervorrufen, so müssen wir imstande sein, den Dissoziationsgrad, also das Verhältnis der gespaltenen zu den gesamten Molekülen auch auf Grund der Abweichungen im osmotischen Verhalten zahlenmäßig zu berechnen.

Die zu hohen Werte der Gefrierkonstanten für die wässerigen Lösungen anorganischer Lösungen weisen daraufhin, daß ein Teil der Moleküle in Ionen zerfallen ist. Je größer der

Dissoziationsgrad, um so mehr muß auch die Gefrierkonstante vom normalen Werte abweichen. Bildet man, wie dies zuerst van't Hoff getan, die Quotienten aus den gefundenen Gefrierkonstanten und dem theoretischen Werte (siehe S. 139), so muß die auf diese Weise erhaltene Zahl i ein Maß für die gesamte Anzahl der in der Lösung vorhandenen Teilchen abgeben. Nehmen wir an, daß der Dissoziationsgrad der gelösten Substanz bei der untersuchten Konzentration α ist, daß also α Moleküle in die Ionen zerfallen sind, demnach $1 - \alpha$ ungespaltene Moleküle übrig sind, machen wir ferner die Voraussetzung, daß es sich um einen binären Elektrolyten handelt, d. h. um eine Verbindung, die in wässriger Lösung den Strom zu leiten vermag und hierbei in zwei Ionen zerfallen ist, z. B. Chlornatrium, so bilden die α gespaltenen Moleküle 2α Ionen, die gesamte Anzahl der in der Lösung vorhandenen ungespaltenen Moleküle und Ionen beträgt demnach $1 - \alpha + 2\alpha$ oder $1 + \alpha$. Dieser Ausdruck muß nun nach dem vorher Gesagten gleich dem van't Hoffschen Faktor i sein. Wir erhalten also $i = 1 + \alpha$ oder endlich $\alpha = i - 1$. Entsprechende Gleichungen lassen sich für den Fall ableiten, daß der gelöste Stoff nicht in zwei, sondern in drei oder mehr Ionen zerfällt. Mit Hilfe dieser Beziehung sind wir also imstande, den Dissoziationsgrad von Elektrolyten aus den osmotischen Konstanten zu berechnen, indem man die Gefrierkonstante für die betreffende Konzentration ermittelt, durch den theoretischen Wert der molekularen Schmelzpunktserniedrigung dividiert und von dem so gefundenen i-Werte 1 abzieht. Arrhenius, der zuerst diese Folgerungen zog, hat in seiner grundlegenden Arbeit für eine große Anzahl anorganischer Stoffe die aus Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen, also auf zwei durchaus von einander unabhängigen Wegen berechneten Dissoziationsgrade miteinander verglichen. In allen Fällen zeigte sich gute Übereinstimmung zwischen beiden Werten, soweit dies auf Grund der damals vorliegenden verhältnismäßig rohen Versuche zu erwarten war.

In der folgenden kleinen Tabelle seien einige Zahlen für

die i-Werte teils auf Grund unmittelbarer Messungen des osmotischen Druckes mittels Pflanzenzellen (de Vries)[1]), teils mittels Gefrierpunktserniedrigung (Arrhenius)[2]), teils endlich auf Grund von Leitfähigkeitsbestimmungen (van't Hoff und Reicher)[3]) zusammengestellt[4]):

Salz	Molekulargehalt	osmot. Druck	Gefrierpunkt	Leitfähigkeit
Chlorkalium	0,14	1,81	—	1,86
Calciumnitrat	0,18	2,48	2,47	2,46
Magnesiumsulfat	0,38	1,25	1,20	1,30
Chlorlithium	0,13	1,92	1,94	1,84

Die Übereinstimmung zwischen den nach verschiedenen Verfahren gefundenen Dissoziationsgraden ist in neuerer Zeit durch Verfeinerung der angewandten Methoden und Berücksichtigung früher vernachlässigter Fehlerquellen noch weit befriedigender geworden, so daß man die Ionentheorie als eine der bestbegründeten Hypothesen der neueren Chemie ansehen kann. Es sei nochmals besonders hervorgehoben, daß das eigentümliche Verhalten der wässrigen Lösungen anorganischer Verbindungen sowohl in osmotischer wie in elektrischer Hinsicht mit Notwendigkeit zu der Annahme von Ionen in wässriger Lösung gezwungen hat. Die Anschauung hat sich als äußerst fruchtbar erwiesen und ganz neue Gesichtspunkte zur Erforschung und Erkenntnis der anorganischen Verbindungen, zumal der in wässriger Lösung sich abspielenden Vorgänge beigebracht.

Wie aber haben wir uns nun solche Ionen vorzustellen? In welcher Beziehung stehen sie zu den Atomen und Molekülen, aus denen sie hervorgegangen sind? Die Auffassung, daß z. B. in der wässrigen Lösung von Chlornatrium freie Natrium- und Chlorteilchen vorhanden sein sollen, wirkte zuerst überaus befremdlich. Man wußte ja, daß Natrium sich

1) a. a. O.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, S. 491, 1888.

3) Ebenda **3**, S. 198, 1889.

4) Entnommen aus Roloff, a. a. O., S. 36.

mit Wasser unter heftiger Wasserstoffentwicklung umsetzen muß, und davon war doch bei der Auflösung von Chlornatrium in Wasser gewiß nichts zu merken. Jedoch dieser Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung war nur scheinbar. Denn die Ionen sind nicht identisch mit den freien Atomen der Elemente, sondern sie unterscheiden sich von ihnen dadurch, daß sie eine elektrische Ladung besitzen. Zu dieser Annahme zwingen ja die Erscheinungen der Elektrolyse selbst. Die in der Lösung vorhandenen elektrisch geladenen Ionen dienen dazu, beim Hindurchleiten eines elektrischen Stromes den Transport der Elektrizität durch die Flüssigkeit zu bewirken. In Berührung mit den die Stromzuführung vermittelnden Polen findet Ausgleich der entgegengesetzten Elektrizitäten statt, die Ionen geben ihre Ladung ab und gehen hierbei in den gewöhnlichen atomistischen Zustand über. So kommt es, daß z. B. bei der Elektrolyse einer wässrigen Chlornatriumlösung am negativen Pol Wasserstoff auftritt, der sekundär durch die Einwirkung des in Freiheit gesetzten elementaren Natriums auf das Wasser entsteht. Daß der elektrische Zustand in hohem Maße die chemischen Reaktionen beeinflussen kann, ist ja lange bekannt. Während reines Zink und reine Salzsäure sich nicht miteinander umsetzen, tritt sofort starke Wasserentwicklung auf, sobald man Kupfer in Berührung mit dem Zink bringt und hierdurch einen elektrischen Strom erzeugt.

Die Anschauung, daß die Ionen nichts anderes sind als elektrisch geladene Atome, kann aber noch in eine präzisere Form gefaßt werden, wenn man auch die bei der Elektrolyse auftretenden quantitativen Verhältnisse berücksichtigt. Die Gesetze, welche die Abscheidung der Elemente aus den wässrigen Lösungen ihrer Verbindungen durch den elektrischen Strom beherrschen, sind zuerst von Faraday[1]) untersucht worden. Von besonderer Bedeutung für die vorliegende Be-

---

1) a. a. O. Vgl. Lüpke, Elektrochemie, 4. Aufl., Berlin bei Springer, 1903, S. 38.

trachtung ist dasjenige Gesetz, nach welchem ein und derselbe Strom, durch die Lösungen verschiedener Metallsalze geleitet, die einzelnen Metalle im Verhältnis ihrer „Äquivalentgewichte" abscheidet. Als Äquivalentgewicht bezeichnet man den Quotienten aus Atomgewicht und Wertigkeit. Wird derselbe Strom z. B. erst durch eine Kupfersalzlösung, in welcher das Kupfer als einwertiges Element auftritt, etwa von Kupferchlorür CuCl, sodann durch eine solche geschickt, in welcher das Kupfer zweiwertig ist, wie im Falle des Kupfersulfats, so verhalten sich die abgeschiedenen Mengen Kupfer in beiden Lösungen wie 63,5 zu 63,5/2. Derselbe Strom, welcher in einer bestimmten Zeit aus einer Kupferchlorürlösung 63,5 mg Kupfer abscheidet, würde in der gleichen Zeit 108 mg Silber (da Silber einwertig ist) oder 1 mg Wasserstoff abscheiden.

Betrachten wir diese Verhältnisse im Lichte der Ionentheorie, so können wir folgende Schlüsse ziehen: wenn der gleiche Strom verschiedene Elemente im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte abscheidet, so heißt das, daß diese äquivalenten Mengen sämtlich gerade durch den gleichen Strom entladen werden. Denn die Abscheidung bei der Elektrolyse ist ja nach dem früher Gesagten nichts anderes als der Ausgleich der von dem Ion getragenen Ladung mit der beim Hindurchleiten des Stromes zugeführten Elektrizität. Wenn somit die gleiche Elektrizitätsmenge erforderlich ist, um die Ladungen äquivalenter Mengen von Ionen gerade zu neutralisieren, so müssen wir hieraus schließen, daß äquivalente Mengen der Ionen von vornherein selbst sämtlich die gleiche Ladung besitzen. Vergleichen wir die vorerwähnten Kupferchlorür- und Kupfersulfatlösungen, in denen das Kupfer ein- und zweiwertig auftritt, so folgt aus der Tatsache, daß im Falle des Kupfersulfats die doppelte Stromstärke notwendig ist, um die gleiche Kupfermenge zu entladen wie beim Kupferchlorür, daß das zweiwertige Kupferion in der Lösung von vornherein eine doppelt so große Ladung besitzt wie das einwertige Kupferion. Die Ionen können demnach aufgefaßt werden — und diese

Anschauung ist zuerst von Helmholtz[1]) im Jahre 1881 ausgesprochen worden — als Verbindungen von Atomen mit ganz bestimmten Elektrizitätsmengen.

Die angeführten Tatsachen führen also zu der Auffassung, daß die Elektrizität in ganz bestimmten Mengenverhältnissen in Verbindungen einzugehen vermag, genau wie chemische Atome in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen zu Verbindungen zusammenzutreten vermögen. Da liegt es denn nahe, für beide Erscheinungen die gleiche Erklärung zu Hilfe zu nehmen, d. h. uns vorzustellen, daß auch der Elektrizität eine gewisse stoffliche Natur zukomme, und daß auch sie aus Atomen zusammengesetzt sei. Man hat für diese elektrischen Atome den Namen Elektronen eingeführt (Stoney).

Die Auffassung der Ionen als gewissermaßen gesättigte Verbindungen von Atomen und Elektronen konnte naturgemäß nicht ohne Rückwirkung auf die Theorie der anorganischen Verbindungen bleiben. Denn gerade die letzteren sind ja in erster Linie durch die Fähigkeit ausgezeichnet, in wässriger Lösung Ionen zu bilden. Da die Ionenbildung im Wesentlichen auf einen Austausch chemischer Atome gegen elektrische hinauskommt — z. B. bildet Chlornatrium, in welchem ein Natrium- mit einem Chloratom in chemischer Bindung steht, beim Auflösen in Wasser das positive Natriumion, also eine Verbindung des Natriumatoms mit einem positiven Elektron und das entsprechende negative Chlorion —, andrerseits die Leichtigkeit, mit welcher chemische Reaktionen in wässriger Lösung eintreten, vornehmlich von der Art und Menge der beim Zerfall gebildeten Ionen abhängt, so ist ohne weiteres einleuchtend, daß die Verwandtschaft eines Atomes zur Elektrizität, die Elektroaffinität, die ein Maß für das Bestreben der Elemente bildet, in Ionenform überzugehen, ein sehr charakteristisches Kennzeichen für die chemischen Grundstoffe abgeben muß. In der Tat haben Abegg und Bod-

1) Faraday-Lecture vom 5. April 1881. Vgl. Lüpke, a. a. O., S. 48.

länder[1]) mit Erfolg versucht, auf der Eigenschaft der Elektroaffinität ein neues System der chemischen Elemente aufzubauen und besonders die Beziehungen, welche zwischen Ionisierungsfähigkeit und Löslichkeit der Verbindungen bestehen, aufzuklären.

Die Elektroaffinität kann, wenigstens qualitativ, bestimmt werden durch Versuche über die Verdrängung eines Elementes durch ein anderes aus seiner Lösung. Taucht man beispielsweise einen Zinkstab in eine verdünnte Lösung von essigsaurem Blei, so scheidet sich metallisches Blei auf dem Zinkstabe ab, während die äquivalente Menge Zink in Lösung geht. In der Ausdrucksweise der Ionentheorie bedeutet dies, daß das Zink größere Elektroaffinität besitzt als das Blei, da es imstande ist, das letztere Metall aus seiner Lösung zu verdrängen, d. h. ihm seine elektrische Ladung zu entreißen. Denn in dem beschriebenen Falle nimmt das Zink die elektrische Ladung der Bleiionen auf, indem es selbst als Zinkion in Lösung geht, während das entladene Blei sich metallisch niederschlägt. In ähnlicher Weise lassen sich alle Grundstoffe nach abnehmender Elektroaffinität in eine Reihe einordnen, die im Wesentlichen der alten Voltaschen Spannungsreihe entspricht. Der Unterschied in der Elektroaffinität der einzelnen Elemente kann nach dem vorher Gesagten nicht seinen Grund in einer verschiedenen Größe der Ladung der Ionen haben, denn die in den Ionen enthaltene Elektrizitätsmenge ist ja in allen Fällen die gleiche für jedes Äquivalent, vielmehr unterscheiden sich die verschiedenen Grundstoffe nur in dem Grade des Festhaltens der Elektrizität, der sogenannten Haftintensität. Ein Maß für diese Größe kann man in der elektromotorischen Kraft finden, welche erforderlich ist, um das betreffende Element aus dem Ionen- in den atomistischen Zustand überzuführen. Die zur Abscheidung notwendige Spannung wird als Zersetzungsspannung bezeichnet.

Von dem gewonnenen Standpunkte aus läßt sich auch die Entstehung eines elektrischen Stromes in einem galvanischen

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, S. 453, 1899.

Elemente z. B. in der von Daniell[1]) angegebenen Zelle, erklären. Für jedes Element kennzeichnend ist die Lösungstension[2]), das Bestreben, Ionen in die Lösung zu entsenden. Beim Zink ist dieses Bestreben so groß, daß beim Eintauchen einer Zinkplatte in die Lösung von z. B. Zinksulfat sofort positiv geladene Zinkionen eintreten und dementsprechend die Zinkplatte selbst negativ geladen zurückbleibt. Beim Kupfer dagegen ist die Lösungstension so gering, umgekehrt das Bestreben der Kupferionen, ihre Ladung abzugeben, so groß, daß beim Eintauchen eines Kupferbleches in eine selbst sehr verdünnte Kupfersulfatlösung Kupferionen aus der Lösung auf dem Kupferblech sich abscheiden und diesem ihre ursprüngliche positive Ladung mitteilen, während die Lösung negative Ladung annimmt. Die erwähnten Vorgänge finden jedoch nur in sehr geringem Maße statt, indem sich sehr bald ein Gleichgewichtszustand zwischen Lösungsbestreben des Metalles und osmotischem Druck der Ionen in der Lösung einstellt. Trennt man jedoch die Lösungen des Zink- und Kupfersalzes nur durch eine poröse Wand (Tonzylinder), bringt die Zinkplatte in die Zinksalz-, die Kupferplatte in die Kupfersalzlösung und verbindet nun die beiden Metalle durch einen Draht, so kann die auf dem Zinkblech auftretende negative Elektrizität sich gegen die positive auf der Kupferplatte befindliche ausgleichen, und die Auflösung des Zinks und die Abscheidung des Kupfers kann weiter fortschreiten. Ein solches Element wird daher Strom liefern, so lange noch metallisches Zink und Kupferionen vorhanden sind.

Von weiteren Anwendungen, die sich von der Auffassung der Ionen als Verbindungen von Atomen und Elektronen machen lassen, seien die Anschauungen Abeggs[3]) über das Wesen der Valenz angeführt.

Betrachtet man die Beziehungen zwischen Valenz eines Elementes und seiner Stellung im periodischen System (vgl.

1) Vgl. Lüpke, a. a. O.
2) Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chem. 4, S. 129, 1889.
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, S. 330, 1904.

S. 82), so ergibt sich, wie früher erwähnt, daß von der vierten Reihe (Kohlenstoff) an die Grundstoffe je nach den Eigenschaften des hinzutretenden Elementes positiv oder negativ sich verhalten können, derart, daß die Summe der Maximalvalenzen für beide Polaritäten 8 beträgt. Abegg unterscheidet nun zwischen den an Zahl geringeren, dafür stärkeren Normalvalenzen und den an Zahl größeren, dafür schwächeren Kontravalenzen. Z. B. ist beim Schwefel die negative Wertigkeit 2 die Normal-, die positive Wertigkeit 6 die Kontravalenz. In den Ionen erscheinen die konstanten Normalvalenzen durch Elektronen abgesättigt, die Kontravalenzen sind veränderlich. Um eine symmetrische Anordnung zu erhalten, kann man sich vorstellen, daß auch die für gewöhnlich positiven Elemente der ersten 3 Gruppen des periodischen Systems negative Kontravalenzen besitzen, welche jedoch sehr schwach sind. Man kann diese Tatsache durch die Annahme deuten, daß die Anwesenheit negativer Elektronen sehr abschwächend auf die Haftintensität weiterer einwirkt. Zum Beweise hierfür läßt sich z. B. anführen, daß die negativen Eigenschaften in der Reihe Chlor, Schwefel, Phosphor erheblich schneller abfallen als die positiven der Reihe Natrium, Magnesium, Aluminium. Überhaupt sind, wie später noch gezeigt werden wird (s. S. 163), die negativen Elektronen durch merklich geringere Verwandtschaft zu der Materie gekennzeichnet als die positiven.

Unter diesen Voraussetzungen stellt sich das Valenzverhältnis für die Gruppen des periodischen Systems folgendermaßen dar:

	Gruppe						
	1	2	3	4	5	6	7
Normalvalenzen:	+ 1	+ 2	+ 3	∓ 4	− 3	− 2	− 1
Kontravalenzen:	(− 7)	(− 6)	(− 5)		+ 5	+ 6	+ 7

Mit Hilfe der Annahme von Kontravalenzen lassen sich, wie Abegg eingehend nachwies, besonders die Molekülverbindungen mit der Valenzlehre in Einklang bringen.

Elfte Vorlesung.

Nachdem einmal die Annahme gemacht war, daß auch die Elektrizität aus Atomen besteht — man war damit in gewissem Sinne zu der alten Auffassung zurückgekehrt, daß Elektrizität, Licht und strahlende Wärme Stoffe sind — konnte eine ganze Reihe von Tatsachen auf einfache Weise erklärt werden, mit denen man bis dahin nichts Rechtes hatte anfangen können. Hierher gehört namentlich das Auftreten und die Eigenschaften gewisser elektrischer Strahlungsarten, z. B. der Kathodenstrahlen. Zum besseren Verständnis dieser Erscheinungen bedarf es zunächst eines kurzen Überblickes über die vor Einführung der Elektronentheorie in der Elektrizitätslehre herrschenden Vorstellungen.

Bringt man einen heißen Gegenstand in Berührung mit einem kalten, so „fließt“ Wärme zu dem kälteren so lange hinüber, bis die Temperatur beider gleich geworden ist. Ähnliches gilt für das Licht und die Elektrizität. Dementsprechend wurden bis vor etwa 100 Jahren diese physikalischen „Stoffe“ noch allgemein zu den chemischen Elementen gezählt. Beim näheren Studium dieser Gebiete der Physik erhielt man jedoch andere Ergebnisse. Man suchte alle Zweige dieser Wissenschaft auf Mechanik, d. h. auf die Lehre von der Bewegung zurückzuführen, und so gelangte man z. B. für die Wärme zu folgender Vorstellung: Wenn ein Stein zur Erde fällt, so erwärmt er sich bei dem Aufschlagen auf den Boden. Die sichtbare Bewegung des Fallens ist verschwunden und hat sich in Wärme verwandelt, denn nach dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft kann ja überhaupt keine Kraft einfach verloren gehen, sondern wandelt sich nur in eine andere Form um. Die Wärme bei dem Aufschlagen des Steines kann man sich nun so entstanden denken, daß die ursprüngliche sicht-

bare Bewegung des Fallens übergegangen ist in eine solche der kleinsten Teilchen, der Moleküle. Wärme besteht demnach in nichts anderem als in molekularen Schwingungen.

In ähnlicher Weise gelangte man nun auch für das Licht und die Elektrizität zu der Anschauung, daß es sich bei diesen Erscheinungen um Schwingungsvorgänge handelt. Nur ist das Bewegte in diesem Falle nicht die gewöhnliche sichtbare Materie um uns her, sondern der sogenannte Lichtäther. Man denkt sich nämlich den gesamten Weltenraum, also auch die Zwischenräume zwischen den einzelnen Molekülen und Atomen, erfüllt von einem durchsichtigen elastischen Etwas, eben dem Äther. Die Schwingungen dieses Äthers nehmen wir als Licht- und elektrische Erscheinungen wahr. Daß hier Licht und Elektrizität in so engem Zusammenhange genannt werden, mag auf den ersten Blick befremdlich sein, es hat sich aber herausgestellt, daß außerordentlich weitgehende Ähnlichkeiten zwischen beiden Gebieten der Physik bestehen. So pflanzen sich beide in gleicher Weise wellenförmig im Äther fort. Ein Unterschied zwischen beiden besteht nur in der Wellenlänge, indem das Licht sehr kleine, die Elektrizität sehr lange Wellen bildet. Von letzteren macht man bekanntlich in neuerer Zeit in der Telegraphie ohne Draht ausgiebigen Gebrauch.

Es fragt sich nun, wodurch denn überhaupt die Bewegungen des Äthers, welche wir als Licht und Elektrizität erkennen, hervorgerufen werden. Mit der Beantwortung dieser Frage, wie sie von der modernen Naturwissenschaft dargeboten wird, gelangen wir zu dem Punkte, an welchem die Elektronentheorie einsetzt.

Den ersten Erfolg erzielte die neue Anschauung durch die Aufklärung der Natur der von Plücker[1]) entdeckten Kathodenstrahlen. Eine zusammenfassende Darstellung über die hierhergehörigen Erscheinungen wurde von Crookes[2]) im Jahre 1879 in einem vor der britischen Versammlung zur Förderung der

1) Pogg. Ann. **105**, S. 70, 1858; **107**, S. 110, 1859; **113**, S. 251, 1861. Hittorf, ebenda **136**, S. 1, 1869.

2) 4. Aufl. Leipzig bei Quandt & Händel, 1894.

Wissenschaften in Sheffield gehaltenen Vortrage mit dem seltsamen Titel „strahlende Materie oder der vierte Aggregatzustand“ gegeben. Die Anschauungen des englischen Forschers lassen sich kurz in folgender Weise darstellen: Läßt man mit Hilfe zweier in ein Glasgefäß eingeschmolzener kleiner Metallscheiben den elektrischen Strom durch das Gefäß gehen und verdünnt gleichzeitig mit Hilfe einer gut wirkenden Luftpumpe die Luft innerhalb des Gefäßes, so treten mit zunehmender Entleerung merkwürdige Glimmererscheinungen auf.[1]) Während zuerst die Elektrizität von dem einen Pol zu dem anderen in Form eines feinen Lichtstreifens übergeht, zeigen sich, wenn der Druck innerhalb des Rohres nur noch etwa 1 mm Quecksilber beträgt, an dem positiven Pole einzelne leuchtende Schichten, während in unmittelbarer Nähe des negativen Pols (Kathode) zunächst eine sehr kleine leuchtende Schicht, dann ein dunkler Raum, endlich eine größere glimmende Schicht von violettem Licht beobachtet werden können. Die Erscheinungen bleiben im wesentlichen dieselben, wenn das Gefäß ursprünglich nicht mit Luft, sondern mit beliebigen anderen Gasen gefüllt war. Nur die Farben der leuchtenden Schichten ändern sich. Betrachtet man das so erzeugte Licht in einem Spektralapparat, so erhält man Spektren, die für die betreffenden Gase charakteristisch sind. Pumpt man jedoch die Röhre immer weiter aus, so treten, wenn der Druck auf einen sehr kleinen Betrag gesunken ist, ganz unabhängig davon, ob die Röhre ursprünglich mit Luft oder mit einem anderen Gase gefüllt war, Strahlen auf, welche zunächst daran erkennbar sind, daß sie die gegenüberliegende Glaswand zu hellem Leuchten in grünem Licht bringen. Die Phosphoreszenzerscheinung ist noch besser zu beobachten, wenn man an Stelle des Glases gewisse Mineralien, z. B. Rubin oder Smaragd, der Einwirkung dieser Kathodenstrahlen aussetzt. Der Umstand, daß in den Kathodenstrahlen die Eigenschaften des ursprünglich in dem Gefäße enthaltenen Gases keine Rolle mehr spielen, führte

---

1) G. C. Schmidt, Kathodenstrahlen, Braunschweig bei Vieweg 1904, S. 18.

Crookes zu der Annahme, daß hier ein neuer, von dem festen, flüssigen und gasförmigen verschiedener Aggregatzustand vorliege.

Hand in Hand mit diesen Leuchtwirkungen geht eine starke Erwärmung der phosphoreszierenden Gegenstände, und diese Beobachtung führt zu der Vorstellung, daß die Kathodenstrahlen stofflicher Natur sind, daß es sich also in der Tat um „strahlende Materie" handelt. Das Auftreten von Wärme wäre dann in ähnlicher Weise zu erklären wie in dem früher erwähnten Beispiele bei dem Aufschlagen eines Steines auf die Erde. Für die materielle Natur der Strahlung scheint auch die Tatsache zu sprechen, daß kleine bewegliche Rädchen, z. B. mit Schaufeln von Glimmer, in Umdrehung versetzt werden, sobald die Kathodenstrahlen sie treffen. Jedoch dürfte diese Bewegung in erster Linie auf die Wirkung der von der Glaswand beim Leuchten ausgehenden Wärmestrahlung zurückzuführen sein.

Dagegen wird die Wahrscheinlichkeit der stofflichen Natur der Kathodenstrahlen sehr erhöht durch die Beobachtungen über den Einfluß eines Magneten auf die Strahlen, die hierbei aus ihrer Bahn abgelenkt werden. Im allgemeinen pflanzen sich nämlich die Kathodenstrahlen geradlinig fort. Sie sind in dieser Eigenschaft unmittelbar mit den Lichtstrahlen zu vergleichen. Diese Ähnlichkeit mit dem Lichte geht so weit, daß z. B. die Plückerschen Strahlen imstande sind, von einem Gegenstand, der ihnen innerhalb der Röhre in den Weg gebracht wird, in ihrer Bahn aufgehalten zu werden, d. h. an der gegenüberliegenden phosphoreszierenden Glaswand einen Schatten zu werfen. Die Einwirkung des Magneten auf die Strahlung kann man sich nun in folgender Weise veranschaulichen: denken wir uns mit einem Geschütz einen Schuß in wagerechter Richtung abgegeben, so wird die Kugel bekanntlich nicht bis in alle Ewigkeit weiter so fortfliegen, sondern nach geraumer Zeit zur Erde fallen, also eine gekrümmte Bahn (Parabel) beschreiben. Dies kommt daher, weil außer der vorwärtstreibenden Kraft des Schusses selbst noch der Widerstand

der Luft auf das Geschoß einwirkt, der die Anfangsgeschwindigkeit stetig abnehmen läßt, ferner noch die Schwere, welche die Kugel zu Boden zieht. Auf die Kathodenstrahlen hat die Schwerkraft freilich wenig Einfluß, weil die einzelnen Teilchen, welche unter der Voraussetzung einer stofflichen Natur der Strahlung diese bilden, zu leicht sind und zu große Geschwindigkeit besitzen, um durch die Erdanziehung merklich beeinflußt zu werden. Dagegen vermag, wie bereits erwähnt, der Magnet eine Ablenkung der Strahlen aus ihrer ursprünglichen Richtung zu bewirken. Diese Tatsache hat ihren Grund darin, daß die Kathodenstrahlen elektrisch geladen sind.

Die Erscheinung der elektrischen Ladung ließ sich experimentell z. B. auf dem folgenden Wege nachweisen: Bringt man an der von den Kathodenstrahlen getroffenen Seite der Entladungsröhre an Stelle der Glaswand ein dünnes Aluminiumblech an, so vermögen die Strahlen dieses Fenster zu durchdringen. Setzt man ein geladenes Elektroskop, den bekannten zum Nachweis von Elektrizität dienenden Apparat, bei dem sich unter einer Glasglocke an einem in die Luft ragenden Metallstabe zwei leichte Metallblättchen z. B. von Aluminium befinden, die sich unter der Einwirkung einer elektrischen Ladung voneinander abspreizen, setzt man also ein solches geladenes Elektroskop der Einwirkung der Kathodenstrahlen aus, die das Aluminiumfenster durchdrungen haben, so zeigt sich eine Einwirkung auf das Elektroskop. Waren die Blättchen mit negativer Elektrizität geladen, so werden sie noch weiter auseinander gespreizt, war die Ladung positiv, so fallen sie zusammen. Beide Tatsachen deuten darauf hin, daß die Kathodenstrahlen selbst negative Ladung besitzen. Auf elektrisch geladene Körper wirkt nun aber eine magnetische Kraft, welche in einer Richtung senkrecht zu der Fortpflanzungsrichtung der Strahlen ausgeübt wird, ablenkend ein, in ähnlicher Weise wie die Kanonenkugel durch die Anziehungskraft der Erde aus ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt wird. Und ebenso wie im Falle des Geschosses die Ablenkung um so größer wird, d. h. das Geschoß um so eher zur Erde fällt, je kleiner die

Anfangsgeschwindigkeit oder je größer der Widerstand ist, welchen die Luft der Kugel entgegensetzt, genau so können wir auch bei den Kathodenstrahlen durch Vergrößerung des Widerstandes innerhalb des Gefäßes die Ablenkung unter der Einwirkung des Magneten verstärken. Zur Veranschaulichung dieses Satzes kann man eine Vorrichtung benutzen, bei welcher an das eigentliche zur Erzeugung der Kathodenstrahlen dienende Gefäß noch ein kleines Ansatzröhrchen angeschmolzen ist, in welchem sich etwas doppeltkohlensaures Natron befindet. Beim Erhitzen gibt dieses Kohlensäure ab, welche den Widerstand innerhalb der Röhre durch Vermehrung der Gasmenge vergrößert. In der Tat wird, sobald ein unterhalb des Apparates befindlicher Elektromagnet in Tätigkeit gesetzt wird, die Ablenkung stärker als vorher.

Alle diese Beobachtungen legen den Gedanken nahe, daß es sich in der Tat bei den Kathodenstrahlen um eine Art materieller Strahlung handelt. Nach dem früher Gesagten kann diese aus nichts anderem als aus negativen Elektronen bestehen.

Aber die erwähnten Versuche, zumal über die Einwirkung eines magnetischen Feldes auf Kathodenstrahlen führen noch einen Schritt weiter. Auf Grund theoretischer Überlegungen, deren Ableitung hier zu weit führen würde, war man nämlich imstande, die Geschwindigkeit und das Verhältnis von Ladung e zur Masse m der geladenen Teilchen zahlenmäßig zu ermitteln. Es sei erwähnt, daß die Geschwindigkeiten, die nach verschiedenen Verfahren bestimmt werden konnten, zwischen 22000 und 50000 Kilometer in der Sekunde schwankten. Das Verhältnis e/m (Ladung durch Masse) ergab sich zu etwa 2000 mal größer als der gleiche Ausdruck für ein elektrolytisches Wasserstoffion.

Dieser letztere Wert, der übrigens von verschiedenen Forschern erhalten wurde, fand sehr bald auf einem ganz anderen Gebiete, nämlich dem der Optik, überraschende Bestätigung. Hier hatte Lorentz[1]) gezeigt, daß die bekannten

1) Vgl. G. C. Schmidt, die Kathodenstrahlen, S. 71, Braunschweig,

Gesetze, welche die Lehre vom Licht beherrschen, vornehmlich die Gesetze der Dispersion, sich unter der Annahme ableiten lassen, daß die Lichterscheinungen bedingt sind durch die Schwingungen elektrisch geladener kleiner Teilchen, eben der Elektronen. Eine von der Theorie vorausgesehene, bereits von Faraday vergeblich gesuchte Tatsache war die Beeinflussung optischer Vorgänge durch das elektrische Feld. Zeemann[1]), einem Schüler von Lorentz gelang es, diesen Einfluß nachzuweisen. Setzt man nämlich Metalldampf, z. B. den in einer Bunsenflamme leuchtenden Natriumdampf der Einwirkung des elektrischen Feldes aus, so erhält man bei der spektralanalytischen Untersuchung des Dampfes je nach der Beobachtungsrichtung eine Veränderung der Spektrallinien des Natriums, indem Verdoppelung bez. Verdreifachung der Linien eintritt. Es handelt sich hierbei gewissermaßen um das Auftreten optischer Schwebungen, die durch den Spektralapparat in die einzelnen Schwingungen zerlegt wurden. Die Untersuchungen Zeemanns sind vor allen Dingen für die vorliegende Betrachtung aus dem Grunde wesentlich, weil dadurch die Anwesenheit im Atom schwingender elektrischer Teilchen nachgewiesen war, denn nur auf Grund dieser Hypothese war die von Zeemann gefundene Tatsache zu erklären und vorauszusehen gewesen, andrerseits deshalb, weil es mit Hilfe der Lorentz-Zeemannschen Theorie möglich war, für dieses schwingende elektrische Teilchen auf Grund der experimentellen Daten wiederum das Verhältnis der elektrischen Ladung zur Masse eines solchen Teilchens e/m zu berechnen. Überraschender Weise ergab sich auch auf diesem Wege ein Wert, der den entsprechenden für das elektrische Wasserstoffion um etwa das zweitausendfache übertraf.

Der Unterschied des Verhältnisses e/m für das negative Elektron und für das Wasserstoffion konnte nun einmal darauf

---

Vieweg & Sohn, 1904. Ferner H. A. Lorentz, Sichtbare und unsichtbare Bewegungen, S. 102, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1902.

1) Beibl. 21, S. 138 u. 766, 1897.

beruhen, daß die Ladung soviel größer war als die des Wasserstoffatomes, oder aber darauf, daß die Masse des Elektrons nur einen Bruchteil der eines Wasserstoffatomes betrug. Zur Entscheidung dieser Frage stellte Thomson[1]) folgenden Versuch an: läßt man ein mit Wasserdampf gesättigtes Luftvolumen sich ausdehnen, so kühlt es sich naturgemäß ab, hierbei tritt Übersättigung an Wasserdampf ein und damit gleichzeitig das Bestreben, das Wasser in tropfbar flüssiger Form niederzuschlagen. Hierzu ist aber die Möglichkeit nur gegeben, wenn gleichzeitig Teilchen vorhanden sind, welche als Verdichtungskerne für den Dampf dienen können. Für gewöhnlich sind dies die Staubteilchen in der Luft. In vollkommen staubfreier Luft tritt demnach keine Nebelbildung auf.

Die Staubteilchen können nun auch ersetzt werden durch elektrisch geladene Teilchen. Die Luft ist bekanntlich für gewöhnlich Nichtleiter der Elektrizität, sie kann aber dadurch zum Leiter gemacht werden, daß man sie gewissen Strahlen aussetzt, z. B. durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen, welche mittels eines Aluminiumfensters aus dem Innern der Röhre in die Luft hinübergeleitet werden. Hierdurch werden in der Luft elektrisch geladene Teilchen gebildet. In solcher „ionisierter“ Luft tritt ebenfalls Nebelbildung ein.

Thomson zeigte nun zunächst, daß in solchen Fällen nur die geladenen Teilchen als Verdichtungskerne dienen können. Denn läßt man gleichzeitig ein starkes elektrisches Feld zwischen zwei als Elektroden dienenden Metallplatten einwirken, so daß die durch die „Ionisation“ geladenen Teilchen, ähnlich wie es bei der Elektrolyse der Fall ist, entladen werden, so findet in staubfreier Luft keine Nebelbildung statt. Ebenso ließ sich einfach beweisen, daß sogleich alle Teilchen bei der Verdichtung des Wasserdampfes in Wirksamkeit treten. Denn bei Wiederholung der Ausdehnung der mit Wasserdampf gesättigten

---

1) Phil. Mag. **46**, S. 528, 1898; **48**, S. 547, 1899. Schmidt, Kathodenstrahlen, S. 82. Thomson, Elektrizität und Materie, Braunschweig, Vieweg & Sohn 1904.

Luft bildete sich, nachdem einmal Ausscheidung erfolgt war, keine neue Wassermenge.

Indem Thomson nun in geeigneter Weise die Anzahl der so gebildeten Tröpfchen in einem bekannten Volumen zählte, konnte er unter Benutzung gewisser Hilfsgrößen die Ladung der einzelnen Teilchen ermitteln. Hierbei ergab sich ein Wert, der mit der Ladung übereinstimmte, welche bei elektrolytisch gespaltenen Stoffen in den Ionen an eine Valenz gebunden ist. Da nun nach den vorher erwähnten Arbeiten das Verhältnis e/m für ein Elektron etwa 2000 mal so groß als für ein Wasserstoffion, die Ladung e aber in beiden Fällen die gleiche ist, so folgt, daß die Masse eines elektrischen Elementarteilchens nur etwa $^1/_{2000}$ des Wasserstoffatomes beträgt. Man kann sich von der Größenordnung des Elektrons nach Kaufmann[1]) eine Vorstellung machen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Größe des Elektrons zu der eines Bazillus sich annähernd verhält wie die Größe des Bazillus zu der gesamten Erdkugel.

In den Elektronen haben wir also diejenigen Teilchen vor uns, welche durch ihre Bewegung die Schwingungen im Äther hervorrufen, welche wir als Licht oder elektrische Wirkungen wahrnehmen. Überall, wo Elektronen auftreten, müssen auch Ätherwellen entstehen. Das muß naturgemäß auch für die Kathodenstrahlen gelten, die ja nach dem Vorhergehenden nichts anderes sind als bewegte negative Elektronen. In der Tat haben sich elektrische Wellen nachweisen lassen, welche an der Stelle sich bilden, wo die Kathodenstrahlen auf ein Hindernis, z. B. die Glaswand der Röhre auftreffen. Die Ätherschwingungen, die an den phosphoreszierenden Stellen des Kathodengefäßes ihren Ausgang nehmen, sind die im Jahre 1895 entdeckten Röntgen- oder X-Strahlen.

Die in der Laienwelt bekannteste Eigenschaft dieser merkwürdigen Strahlungsart ist einerseits die Fähigkeit, das Fleisch

---

1) Naturforscherversammlung Hamburg 1901, Sitzungsbericht I, S. 126.

des menschlichen Körpers, nicht aber die Knochen durchdringen zu können, andererseits auch auf umhüllte photographische Platten einzuwirken. Auf der Vereinigung beider Eigenheiten beruht ja die Anfertigung der bekannten Röntgenbilder. Die X-Strahlen sind eben durch ein besonders großes Durchdringungsvermögen für die verschiedensten Stoffe ausgezeichnet, so daß sie ebensowenig durch das Fleisch des Körpers wie durch Papier, Holz oder Metalle aufgehalten werden.

Ebenso bekannt ist ferner das Vermögen der Röntgenstrahlen, phosphoreszierende Körper zum Leuchten zu bringen, so namentlich die Verbindung Barium-Platincyanür, welche meist den wesentlichen Bestandteil der vielfach benutzten Leuchtschirme bildet. Von besonderer Bedeutung ist aber die Tatsache, daß unter dem Einflusse der X-Strahlen die Luft, wie vorher erwähnt, ionisiert wird, also die Fähigkeit erlangt, ein guter Leiter zu werden. Während in einem geladenen Elektroskope, das von Luft umgeben ist, die Blättchen längere Zeit gespreizt bleiben, fallen sie augenblicklich zusammen, sobald man Röntgenstrahlen in die Luft oberhalb des Elektroskopes dringen läßt. Die Luft wird hierdurch zum Leiter und vermag die aufgespeicherte Elektrizität nicht mehr auf dem Metalle zu halten.

In der ersten Zeit nach der Entdeckung der X-Strahlen (1895) stellte man verschiedene Theorien auf, um die beobachteten merkwürdigen Erscheinungen, welche das besondere Interesse der Physiker in Anspruch nahmen, zu erklären. So sprach z. B. der französische Forscher Becquerel[1]) die Vermutung aus, daß möglicherweise ein Zusammenhang zwischen der Phosphoreszenz und der Erzeugung von Röntgenstrahlen bestehe, da letztere immer nur dann auftreten, wenn, wie an der Glaswand des Kathodenrohres, starkes Leuchten bemerkbar wurde. Diese Annahme, die zunächst einen ziemlichen Grad von Wahrscheinlichkeit besaß, ließ sich nun leicht auf dem Wege des Experimentes prüfen. Man brauchte nur Stoffe,

1) Compt. rend. **122**, S. 420, 501, 559, 689, 762, 1086; 1896.

welche an sich die Eigenschaft besaßen, zu phosphoreszieren, d. h. nach vorausgegangener Belichtung im Dunkeln von selbst Licht auszustrahlen, im Dunkeln auf eine verdeckte photographische Platte zu legen und nach einiger Zeit festzustellen, ob eine Einwirkung stattgefunden hatte, die bei der Entwicklung als schwarzer Fleck auf dem photographischen Negativ sichtbar werden mußte. Becquerel führte derartige Versuche mit den verschiedensten Stoffen aus, vermochte jedoch eine Schwärzung der Platte nur dann zu erzielen, wenn er Verbindungen des Metalles Uran verwandte. Und zwar zeigte sich, daß die Stärke der Einwirkung in Beziehung stand zu dem Gehalt der betreffenden Verbindung an dem Elemente Uran und am größten war, wenn man das Metall selbst, also einen Stoff, der für sich gar nicht phosphoresziert, benutzte. So kam Becquerel zu dem Schlusse, daß seine ursprüngliche Vermutung von dem Zusammenhange zwischen Phosphoreszenz und Aussendung von X-Strahlen unrichtig sein müsse, daß dagegen dem Metalle Uran die Fähigkeit innewohne, von selbst Strahlen auszusenden, welche auf die photographische Platte einzuwirken vermögen, die Uran- oder Becquerelstrahlen.

Das Uran ist also befähigt, ohne irgendwelche äußere Zufuhr von Kraft Strahlen auszusenden, welche ebenso wie Röntgenstrahlen die Eigenschaft besitzen, auf die verhüllte photographische Platte zu wirken und die Luft zum Leiter zu machen, also beispielsweise ein geladenes Elektroskop zu entladen. Auf Veranlassung von Becquerel unternahm es das damals in seinem Laboratorium arbeitende Ehepaar Curie[1]), die ihnen zugänglichen uranhaltigen Mineralien auf ihre Wirkung auf die photographische Platte hin zu untersuchen. Hierbei zeigte sich, daß bei einigen Mineralien auffallenderweise die Wirkung sogar noch stärker war als im Falle des reinen Metalles Uran selbst, während doch zu erwarten stand, daß die Aktivität geringer sein müsse, da das Uran nur einen

1) Compt. rend. **126**, S. 1101, 1898.

Teil der in dem betreffenden Gestein gerade vorliegenden Verbindung ausmachte. Da künstlich dargestellte Uranmineralien immer nur einen Wirkungsgrad besaßen, welcher dem ursprünglichen Gehalte an angewandtem metallischen Uran entsprach, so schloß Frau Curie als erste, daß in den stark aktiven natürlichen Mineralien außer dem Uran selbst noch irgend welche anderen Stoffe enthalten sein müßten, welche die stärkere Aktivität bedingten.

Zwölfte Vorlesung.

Eines der am stärksten wirksamen Mineralien war das Uranpecherz oder die Pechblende, die sich hauptsächlich in Joachimsthal in Böhmen findet und dort auf Uran verarbeitet wird. Die nach der Abscheidung des Urans verbleibenden Rückstände bildeten das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der vermuteten neuen Elemente, von denen man zunächst nichts weiter aussagen konnte, als daß sie stärker „radioaktiv" waren als das Uran, d. h. ein noch größeres Strahlungsvermögen besaßen als letzteres. Frau Curie[1]) verfuhr nun in folgender Weise: sie untersuchte das Erz nach den Methoden der chemischen Analyse und prüfte jeden Teil der Substanz, der bei den verschiedenen Arbeiten im Laufe der Analyse erhalten wurde, auf seine Radioaktivität. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, kann man zu diesem Zwecke beispielsweise die Wirkung auf das Elektroskop benutzen. Führt man dem Apparate eine gewisse Menge Elektrizität zu, so daß die Metallblättchen bis zu einer bestimmten Entfernung auseinandergespreizt bleiben, und mißt nun die Zeit, welche erforderlich ist, um bei dem Heranbringen des zu prüfenden Stoffes bis auf eine bestimmte Entfernung die Blätter zum Zusammenfallen zu bringen, so hat man in diesen Entladungszeiten unmittelbar ein Maß für die Stärke der Radioaktivität.

Die Untersuchung der Rückstände der Joachimsthaler Pechblende gestaltete sich außerordentlich schwierig, da in diesem Mineral annähernd sämmtliche bekannten chemischen Elemente enthalten sind. Es gelang jedoch Frau Curie mit großer Geschicklichkeit und Ausdauer zu ihrem Ziele zu gelangen. Zunächst stellte sich heraus, daß das Wismut, welches

1) Compt. rend. **127**, S. 175 u. 1215, 1898.

zu etwa 0,3 % in dem Uranpecherz vorkommt, sehr stark aktiv war. Jedoch mißglückten alle Versuche, das neue Element, in welchem Frau Curie die Ursache der von ihr beobachteten Radioaktivität vermutete, und für das sie ihrem Vaterlande Polen zu Ehren bereits den Namen Polonium vorgeschlagen hatte, anzureichern oder rein darzustellen. Wohl aber gelang die Reingewinnung bei einem zweiten in der Pechblende enthaltenen neuen Elemente, dem Radium, das sich stets in Gesellschaft mit dem Baryum vorfindet. Nach geeignetem Aufschluß der Substanz konnten aus einer Tonne Rückständen von der Uranfabrikation aus dem Joachimsthaler Mineral 10—20 kg von schwerlöslichem schwefelsaurem radiumhaltigem Baryum erhalten werden. Die Aktivität des Niederschlages übertrifft dann die des metallischen Urans etwa um das 30—60 fache. Nach weiterer Reinigung erhielt Frau Curie etwa 8 kg radiumhaltigen Baryums in Form der salzsauren Salze, die nunmehr zur eigentlichen Reindarstellung verwendet wurden. Dieses Ziel konnte nur durch sehr umständliche, überaus häufig zu wiederholende Kristallisationen der beiden Salze erreicht werden.

Das Studium des Poloniums wurde in erster Linie durch Marckwald[1]) wieder aufgenommen, der nachweisen konnte, daß in dem radioaktiven Wismut der Frau Curie ein neues Element enthalten sei, welches zu dem Tellur anscheinend in derselben Beziehung stehe wie das Radium zu dem Baryum, und dem Marckwald daher den Namen Radiotellur beilegte. Das Element ist nach den neueren Forschungen mit dem Polonium identisch.

Außer dem Radium und Radiotellur sowie dem Uran sind in der Folgezeit noch mehrere radioaktive Elemente entdeckt worden, so das Aktinium[2]), ferner das Radioblei[3]) und mehrere andere Grundstoffe. Als besonders wichtig hat sich

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1903**, S. 2662.

2) Debierne, Compt. rend. **129**, S. 593, 1899; **130**, S. 206, 1900; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1902**, S. 3608; **1903**, S. 342.

3) Hofmann u. Strauss, ebenda **1901**, S. 3035.

endlich die von Frau Curie[1]) und G. C. Schmidt[2]) gemachte Beobachtung erwiesen, daß auch das Thorium in hohem Maße Radioaktivität besitzt.

Die einzelnen radioaktiven Elemente unterscheiden sich in erster Linie durch die Art der von ihnen ausgehenden Strahlung voneinander. Die Verhältnisse liegen insofern nicht einfach, als von den radioaktiven Stoffen mehrere Arten von Strahlen nebeneinander ausgesandt werden. Man hat zwischen α-, β- und γ-Strahlen[3]) zu unterscheiden. Die einzelnen Gattungen kann man auf Grund ihres verschiedenen Durchdringungsvermögens, ihrer Fähigkeit, gewisse Stoffe zur Phosphoreszenz anzuregen, sowie ihres Verhaltens gegen die Einwirkung eines Magneten trennen.

Die α-Strahlen besitzen sehr geringes Durchdringungsvermögen. Man kann diese Eigenschaft durch folgende Versuchsanordnung leicht veranschaulichen. Bringt man auf eine photographische Platte ein Stückchen Aluminiumfolie von etwa $^1/_{100}$ mm Dicke und in die Mitte davon ein kleines Stückchen dünnstes Seidenpapier, und überläßt man dann die Vorrichtung im Dunkeln der Einwirkung eines Radiotellurpräparates, welches nur α-Strahlen aussendet, so wird die Platte beim Entwickeln an den Stellen, an welchen sie ganz frei lag, geschwärzt werden; beträchtlich weniger dunkel wird sie dort, wo die Aluminiumfolie gelegen hatte, während an den Stellen, wo das Seidenpapier sich befunden hatte, überhaupt keine Einwirkung nachweisbar ist, d. h. gar keine Schwärzung eintritt. Schon die geringe Dicke einer Schicht von Seidenpapier genügt, um die α-Strahlen vollständig abzufangen. Auch in der Luft werden sie schon durch eine verhältnismäßig dünne Schicht unwirksam gemacht, dafür besitzen sie aber in außerordentlich hohem Maße die Fähigkeit, die Luft zu ionisieren, also für Elek-

1) Compt. rend. **126**, S. 1101, 1898.

2) Ann. d. Phys. **65**, S. 141, 1898.

3) Frau Curie, Recherches sur les substances radioactives. 2. Aufl. Paris, Gauthier-Villars 1904. Vgl. Hans Mayer, Die modernen Strahlungen. 2. Aufl. Mähr. Ostrau 1904.

trizität leitend zu machen. Man kann dies z. B. durch folgenden Versuch erläutern: Verbindet man mit einer Elektrisiermaschine ein Glockenspiel, welches zu tönen beginnt, wenn die zweite Glocke leitend mit der Erde verbunden ist, so tritt naturgemäß kein Läuten ein, wenn die Glocke isoliert aufgestellt ist. Nähert man jedoch der isolierten Glocke ein Radiotellurpräparat, so wird die umgebende Luft zum Leiter der Elektrizität, die z. B. durch den Körper des Experimentierenden zur Erde abfließen kann, und die Klingel ertönt.

Von den Leuchtwirkungen der α-Strahlen ist unter anderem die Einwirkung auf Diamanten zu nennen. Da helle Phosphoreszenz im Dunkeln nur bei echten Steinen eintritt, besitzt man hierin ein einfaches Mittel, um die Echtheit von Steinen zu prüfen. Besonders interessant ist die von Crookes[1]) sowie unabhängig von ihm von Elster und Geitel[2]) gemachte Beobachtung, daß bei der Untersuchung der Phosphoreszenzerscheinungen, die durch α-Strahlen an kristallisiertem Schwefelzink (Sidotblende) hervorgerufen werden, mit der Lupe nicht ein gleichmäßiges Leuchten der ganzen bestrahlten Fläche, sondern nur ein kurzes Aufleuchten an vielen einzelnen Punkten wahrzunehmen ist. Es macht den Eindruck, als wenn von dem Körper, welcher die Strahlen aussendet, eine Art Bombardement von einzelnen Strahlen ausginge, deren jeder beim Auftreffen auf die leuchtende Substanz ein kurzes Aufblitzen bewirkte.

In ihren sonstigen Eigenschaften ähneln die Strahlen den von Goldstein[3]) entdeckten Kanalstrahlen, welche im Kathodenrohr in entgegengesetzter Richtung wie die Kathodenstrahlen sich fortbewegen. Von diesen hat man feststellen können, daß sie positiv elektrisch geladen sind, da sie durch den Magneten nach der entgegengesetzten Seite wie die negativ geladenen Kathodenstrahlen abgelenkt werden. Jedoch ist die

---

1) Proc. Roy. Soc. **81**, S. 405, 1903.

2) Physik. Zeitschr. **15**, S. 437, 1903.

3) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1881. Wied. Ann. **64**, 38, 1898.

Ablenkung viel weniger stark als bei letzteren. Ihre Masse ist etwa doppelt so groß wie die eines Wasserstoffatomes, sie unterscheiden sich hierin also wesentlich von den negativen Elektronen. Alle diese Eigenschaften treffen auch für die α-Strahlen zu.

Die β-Strahlen zeichnen sich vor den α-Strahlen vornehmlich durch ihr viel größeres Durchdringungsvermögen aus. Man ist imstande, mit ihnen ohne weiteres ähnliche Aufnahmen zu machen wie mit Röntgenstrahlen, z. B. kann man einen Schlüssel in einer Pappschachtel unmittelbar durch Auflegen auf eine photographische Platte und Betrahlung mit β-Strahlen „radiographieren", da die Strahlen auch dicke Pappschichten mit Leichtigkeit zu durchsetzen vermögen. Sie bilden einen wesentlichen Teil der Strahlung des Radiums selbst, und auf ihr Vorhandensein ist ja auch nur die Entdeckung der radioaktiven Substanzen zurückzuführen, da die α-Strahlen nicht imstande gewesen wären, das die photographischen Platten umhüllende schwarze Papier bei den ersten Versuchen der Frau Curie zu durchdringen.

Auf Baryumplatincyanür wirken die β-Strahlen stark phosphoreszenzerregend, man kann auf diese Weise durch Beimengen von etwas Radiumsalz zu der Baryumverbindung selbstleuchtende Schirme herstellen. Auch Baryumchlorid leuchtet unter dem Einflusse von Radiumchlorid schwach im Dunkeln. Daher kommt es, daß schwache Radiumpräparate, die noch sehr durch Baryum verunreinigt sind, im Dunkeln ebenfalls selbst schwaches Phosporeszenzlicht erzeugen. Reines Radiumchlorid leuchtet dagegen nicht.

Auf die Luft wirken die β-Strahlen, wenn auch in geringerem Maße als die α-Strahlen, so ein, daß sie ihr Leitvermögen für die Elektrizität mitteilen, sie also ionisieren. Hierin sowie in ihren sonstigen Eigenschaften ähneln sie durchaus den Kathodenstrahlen. So werden sie durch den Magneten in gleicher Richtung abgelenkt wie letztere, enthalten also negative Ladung. Nur die Geschwindigkeit, mit welcher die Strahlen sich fortpflanzen, ist im allgemeinen

größer als die der Kathodenstrahlen. Sie kann bis annähernd Lichtgeschwindigkeit betragen.

Auf die Eigenschaften der β-Strahlen hat Strutt einen interessanten Apparat begründet, in welchem gewissermaßen das Perpetuum mobile verwirklicht zu sein scheint. In einem luftleer gepumpten Glasgefäße hängt an einem isolierenden Glasstabe eine Metallkapsel, in welcher sich ein Radiumpräparat befindet. Mit der Kapsel sind zwei als Elektroskop dienende Goldblättchen leitend verbunden. Das Radium sendet negativ geladene β-Strahlen aus, welche die Glaswand durchdringen und die Metallkapsel positiv geladen zurücklassen. Infolgedessen laden sich die Goldplättchen mit positiver Elektrizität und stoßen sich daher solange ab, bis ihre Enden zwei innerhalb des Gefäßes befindliche und durch einen eingeschmolzenen Draht mit der Erde leitend verbundene Metallplatten berühren. Sobald dies geschieht, geben die Elektroskopplättchen ihre Ladung an die Erde ab und fallen zusammen. Damit ist dann Gelegenheit geboten, daß das gleiche Spiel sich von neuem wiederholt. Es scheint also auf den ersten Blick tatsächlich hier ein Apparat vorzuliegen, welcher imstande ist, ohne Zufuhr irgendwelcher äußerer Kraft von selbst Arbeit zu liefern.

Für die γ-Strahlen endlich ist mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen, daß sie den Röntgenstrahlen entsprechen. Es handelt sich demnach bei ihnen um Ätherwellen, nicht um korpuskulare Strahlung. Dementsprechend läßt sich keine Einwirkung eines magnetischen Feldes auf sie nachweisen. Sie besitzen besonders großes Durchdringungsvermögen. Um auf $^1/_{100}$ ihrer Wirksamkeit heruntergedrückt zu werden, müssen sie eine Schicht von Eisen von 19 cm Länge, von Wasser sogar von 150 cm Länge durchlaufen.

Von den übrigen Eigenschaften der Strahlung radioaktiver Elemente seien zunächst noch die chemischen Einwirkungen erwähnt. Hierhin gehört die Erscheinung, daß die Gläser, in welchen sich Radiumpräparate befunden haben, braune oder violette Färbung annehmen, welche auf chemische Veränderung

des Glases hindeutet. Auch Kochsalz und ähnliche farblose Salze nehmen unter dem Einfluß der Strahlung gewisse Farben an. Der Sauerstoff der Luft verwandelt sich in Ozon, wie es sonst nur bei elektrischer Entladung der Fall ist. Mit dem elektrischen Strom ist die Wirkung der Radiumsalze auch insofern zu vergleichen, als unter ihrem Einfluß Wasser, das Radiumsalz gelöst enthält, zum geringen Teil in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Dagegen zeigt die elektrische Leitfähigkeit von Radiumsalzlösungen normale Werte.

Besonderes Interesse bietet ferner die Wärmewirkung radioaktiver Stoffe. Von vornherein ist ja allerdings zu erwarten, daß die Strahlung des Radiums ebenso wie sie sich in andere Formen der Energie, Licht oder Elektrizität, umwandelt, auch imstande sein muß, Wärmeenergie zu liefern. Aber die Wirkung ist doch überraschend groß. Taucht man ein Thermometer in Radiumsalz, so ist dessen Temperatur stets höher als die der umgebenden Luft. Curie und Laborde[1]) haben die Wärmemengen gemessen, die von 1 g Radiumbromid ausgestrahlt wird, und haben gefunden, daß die von 1 g in einer Stunde abgegebene Wärmemenge mehr als 100 Kalorien beträgt, also genügen würde, um das gleiche Gewicht Eis zum Schmelzen zu bringen.

Würde eine genügende Menge radioaktiver Stoffe zur Verfügung stehen, so könnte man umsonst, ohne Verbrauch von Heizmaterial, große Maschinen treiben. Leider aber ist die Menge des erreichbaren Materiales außerordentlich beschränkt. Denn in dem am stärksten aktiven Mineral Uranpecherz ist ein Teil Radium erst in etwa 4 Millionen Teilen des Minerales enthalten, während sich im Falle des Radiotellurs von Marckwald das Verhältnis noch bedeutend ungünstiger, nämlich 1 zu 500 Millionen stellt. Schon aus diesen Zahlen erhellt zur Genüge, wie große Schwierigkeiten das Arbeiten mit so winzigen Substanzmengen bieten muß. Und in der Tat stellt beispielsweise die Gewinnung des Radiotellurs aus den Rück-

1) Compt. rend. **136**, S. 673, 1903.

ständen der Pechblende durch Marckwald, wie Soddy[1]) mit Recht hervorhebt, geradezu den Rekord der chemischen Analyse dar.

In der Laienwelt haben weiterhin noch die physiologischen Wirkungen radioaktiver Stoffe hervorragendes Interesse beansprucht. Es stellte sich heraus, daß Radiumpräparate auf die Haut gebracht Entzündungen verursachen, welche sich ganz so verhalten, als wenn die betreffenden Stellen verbrannt wären, und die oft erst nach sehr langer Zeit, aber ohne weitere Narben verheilen. Man hat auf diese Eigenschaft hin die Verwendung des Radiums zu Heilzwecken, zumal bei Hautkrankheiten, vorgeschlagen und scheint in der Tat in neuerer Zeit schon einige ganz gute Erfolge damit gezeitigt zu haben. Das größte Aufsehen erregte aber die Mitteilung, daß es mit Hilfe des Radiums sogar gelingen sollte, Blinde wieder sehend zu machen. Bringt man nämlich an das geschlossene Auge oder auch nur an die Schläfe ein Radiumpräparat, so empfängt man einen Lichteindruck. Dieser kommt höchstwahrscheinlich so zustande, daß die Linse des Auges zur Phosphoreszenz angeregt wird und dann selbst auf den Sehnerven wirkt. Ein solcher Lichteindruck läßt sich nun in gewissen Fällen auch bei Blinden hervorrufen, nämlich immer dann, wenn der Sehnerv als solcher noch unversehrt erhalten ist, in anderen Fällen aber natürlich nicht. Aber auch dann, wenn der Sehnerv nicht verletzt ist, wird man nie etwas anderes als eine bloße Helligkeitsempfindung erzwingen können, da es kein Mittel gibt, um Radiumstrahlen zu sammeln, also ein wirkliches Bild zu erzeugen, wie dies bei Lichtstrahlen mittels einer Linse möglich ist.

Alle bisher erwähnten merkwürdigen Eigenschaften der radioaktiven Substanzen lassen es begreiflich erscheinen, daß überall in der Laienwelt den Nachrichten über dies Forschungsgebiet das weitgehendste Interesse entgegengebracht wurde. Sie würden aber nicht genügt haben, um auch in den wissenschaftlichen Kreisen das ungeheure Aufsehen zu erklären, das

1) Soddy, Die Entwicklung der Materie, Leipzig bei Barth 1904.

die Entdeckung der radioaktiven Stoffe in der Tat hervorgerufen hat, wenn nicht hierdurch die moderne Naturwissenschaft vor die zunächst anscheinend unlösbare Frage gestellt worden wäre: woher stammt eigentlich die außerordentliche Energieentwicklung des Radiums, mag sie nun als Licht, Wärme oder in chemischen oder elektrischen Wirkungen sich offenbaren?

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie, der erste Grundsatz der Physik, lehrt ja, daß keine Kraft von selbst neu entstehen könne, ohne daß dafür ein entsprechender Teil einer anderen Kraft verschwindet. Die Gesamtmenge der im Weltall vorhandenen Energie ist stets die gleiche. Kraft kann nur umgewandelt, nicht erzeugt werden. Im Gegensatz hierzu scheinen die radioaktiven Substanzen aus sich heraus, ohne daß Energie irgendwelcher Form zugeführt wird, fortgesetzt ungeheure Energiemengen auszusenden. Um beide Erscheinungen miteinander in Einklang zu bringen, muß man entweder die Annahme machen, daß vielleicht die radioaktiven Stoffe nur Überträger von Energie sind und dann die Fähigkeit haben müßten, etwa eine uns bisher noch unbekannte Energieform in die uns bekannten Arten umzuwandeln, oder man muß schließen, daß die Energie aus dem Innern des Radiumatomes selbst stammt.

So nahm man denn in der Tat anfänglich an, daß möglicherweise in der Sonnenstrahlung eine uns bisher unbekannte Energieform vorhanden wäre, welche durch Vermittlung der radioaktiven Stoffe sich in Licht oder Wärme umwandele. Jedoch zeigte sich, daß Präparate, welche monatelang im Dunkeln gelegen hatten, also diese Zeit von der Sonnenstrahlung nicht getroffen werden konnten, ihre Wirksamkeit unverändert beibehielten. Der gleiche Wirkungsgrad der Substanzen ließ sich auch beobachten, wenn man die radioaktiven Stoffe in tiefe Schächte hinunternahm (Elster und Geitel); und es war doch nicht anzunehmen, daß die Sonnenstrahlung etwa so dicke Gesteinschichten zu durchdringen vermocht hätte.

Infolgedessen sah man sich zu der Vermutung gezwungen, daß die ungeheuren Energievorräte, welche die radioaktiven

Substanzen fortgesetzt lieferten, im Innern des Radiums selbst bereits angehäuft wären oder stets von neuem erzeugt würden.

Die ersten Andeutungen für im Innern des Atomes des radioaktiven Körpers vor sich gehende Veränderungen boten sich dar bei dem Studium des Thoriums. Diesem radioaktiven Elemente läßt sich, wie zuerst Rutherford und Soddy[1]) zeigten, ein Teil seiner Aktivität durch geeignete chemische Behandlung entziehen. Löst man ein Thorsalz in Wasser und fügt Ammoniak hinzu, so fällt das gesamte Thorium als Hydroxyd aus. Prüft man nun dieses Hydroxyd, nachdem man es durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt hat, auf seine Aktivität, so zeigt sich die überaus merkwürdige Tatsache, daß der Wirkungsgrad des Niederschlages nur noch den vierten Teil der ursprünglichen Aktivität beträgt. Verdampft man dagegen das Filtrat in einer Platinschale bis zur Trockene, so hinterbleibt in dem Gefäße nach dem Vertreiben der Ammoniumsalze nur eine winzige, für das Auge unsichtbare Spur eines Rückstandes, der aber am Elektroskop geprüft außerordentlich hohe Aktivität besitzt. Diesen Stoff, der also auf die angeführte Weise von dem ursprünglichen Thor getrennt werden konnte, bezeichneten Rutherford und Soddy mit dem Namen Thor X.

Das seltsamste war aber folgende Beobachtung: wiederholt man die erwähnte Behandlungsweise nach dem Auflösen des Thorhydroxyds sogleich nach der ersten Fällung, so gelingt es nicht noch einmal, eine neue Menge von Thor X zu erhalten. Wartet man hingegen etwa 14 Tage, bevor man von neuem die Thorlösung mit Ammoniak fällt, so hat das Thor selbst, dessen Wirkungsgrad durch die Abscheidung des Thor X auf etwa $^1/_4$ gesunken war, seinen ursprünglichen Wirkungsgrad wieder erlangt; und nun ist es möglich, wiederum, wie vorher beschrieben, eine neue Menge von Thor X zu gewinnen. Die Erscheinung stellt sich also so dar, als wenn das Thor X aus dem Thor in einer bestimmten Zeit sich neu

1) Trans. Chem. Soc. **81**, S. 321 u. 837, 1902. Vgl. auch Crookes, Proc. Roy. Soc. **66**, S. 409, 1900.

bilde. Ein Teil der Atome des Thors muß nach dieser Anschauung unter Bildung von Thor X sich umwandeln.

Die Aktivität des Thor X andrerseits nimmt mit der Zeit ab und ist nach Ablauf derselben Zeit vollständig verschwunden, in welcher das Thor selbst seinen früheren Wirkungsgrad wiedererlangt hat.

Nimmt man nun an, daß diese Umwandlung des Thors in Thor X unter Energieabgabe, z. B. Wärmeentwicklung verläuft, wie dies ja bei vielen chemischen Vorgängen der Fall ist, so wäre bei genügender Stärke dieser Energieabgabe eine Erklärung der Radioaktivität gegeben. Letztere wäre danach bedingt durch den unter Energieentwicklung vor sich gehenden Zerfall eines Teiles der Atome des radioaktiven Stoffes.

Da dem Thor bei der oben beschriebenen Behandlungsweise stets nur Dreiviertel seiner Aktivität entzogen werden kann, so muß das übrigbleibende Viertel von der Eigenstrahlung des Thors herrühren, während die übrigen 75% dem Thor X zukommen. Dieses zeigt also selbst noch die Erscheinungen der Radioaktivität. Unter der soeben gegebenen Voraussetzung ist das aber nur dann möglich, wenn es selbst sich noch weiter umwandelt. Denn nur bei dem Zerfall soll ja nach dieser Annahme ein Atom radioaktiv sein können. In der Tat gelang es Rutherford und Soddy[1]) in ebenso wertvollen wie mühseligen Versuchen nachzuweisen, daß aus dem Thor X sich ein neuer, gasförmiger, Stoff bildet, dem sie den Namen Emanation (von emanare = ausströmen) beilegten. Die Eigenschaften dieses merkwürdigen Gases sind namentlich beim Radium, für das Dorn[2]) ebenfalls das Vorhandensein einer derartigen Verbindung nachwies, eingehend studiert worden. Hiervon wird noch weiter die Rede sein.

Auch die Emanation selbst ist noch wieder radioaktiv, auch sie muß sich also nach der oben erwähnten Theorie noch weiter umwandeln. Das hierbei entstehende Produkt ist der

1) Phil. Mag. Jan. Febr. 1900.

2) Naturforsch. Gesellsch. Halle a. S. 1900.

Stoff, welcher die sogenannte „induzierte Radioaktivität" bedingt. Eine der ersten Beobachtungen beim Studium der radioaktiven Stoffe, die anfänglich zu manchen Irrtümern Anlaß gab, war nämlich die gewesen, daß Körper, welche sich in der Nähe der radioaktiven Substanzen befanden, z. B. die Gefäße, in welchen die Präparate aufbewahrt wurden, nach geraumer Zeit ebenfalls aktiv waren. Bereits Frau Curie[1]) hatte festgestellt, daß es sich hierbei um eine unmittelbare Wirkung der betreffenden Substanz und nicht etwa um eine Übertragung z. B. durch den Staub der Luft, handelte. Nach Rutherford und Soddy wird nun auch diese induzierte Aktivität durch eine besondere Art von Materie erzeugt. Sie zeigten z. B., daß die Aktivität aus einer Platinschale durch Abreiben mit Sandpapier entfernt werden konnte und hierbei vollständig auf das Sandpapier überging, ferner daß sie durch Säuren aufgenommen wurde usw.

Bemerkenswert ist, daß alle bisher beschriebenen Zwischenstufen, die selbst noch weiter zerfallen und dabei radioaktive Eigenschaften aufweisen, ihre Aktivität nach einer ganz bestimmten Zeit verlieren. Diese „Abklingungszeit" ist für jeden dieser Körper ein wesentliches Kennzeichen. Man kann mit ihrer Hilfe feststellen, ob z. B. eine in irgend einem Material (Erdboden, Mineralwasser, Atmosphäre) beobachtete Emanation dem Thorium oder Radium zukommt, ob daher die gefundene Radioaktivität durch das eine oder andere dieser Elemente bedingt wird. Andererseits ist man imstande, aus diesen Abklingungszeiten die relativen „Lebensdauern" dieser unbeständigen Zwischenglieder zu berechnen. Die einzelnen radioaktiven Elemente unterscheiden sich also sowohl durch die Verschiedenheit ihrer Strahlung und die dadurch verursachten Unterschiede in ihren Eigenschaften, andererseits durch die Art und Anzahl ihrer Zerfallsprodukte. So bilden z. B. Thor und Radium gasförmige Emanationen (von verschiedener Lebensdauer), Uran dagegen nicht.

Wenn die obenerwähnte Erklärung der Radioaktivität zu-

1) Compt. rend. **129**, S. 714, 1899.

treffen soll, so wäre als letztes Produkt des Atomzerfalles etwa eines von den bekannten nichtradioaktiven Elementen zu erwarten. Rutherford und Soddy[1]) sprachen bereits eine derartige Vermutung aus, und zwar nahmen sie an, daß möglicherweise das Helium, das erste Glied in der Reihe der Edelgase, das zuerst spektralanalytisch auf der Sonne nachgewiesen, später auch auf der Erde in gewissen seltenen Mineralien, in kleiner Menge auch in der Luft gefunden wurde (siehe S. 75), dieses letzte Umwandlungsprodukt darstellte. Zu dieser Annahme kamen sie durch folgende Beobachtung: Löst man ein Radiumsalz in Wasser auf, so zeigt sich durch die früher erwähnte Wasserzersetzung Gasentwicklung infolge der Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff. Diese Gasentwicklung ist äußerst schwach, wird dagegen viel stärker, wenn man ein Präparat verwendet, welches längere Zeit in festem Zustande aufbewahrt worden war. Rutherford und Soddy glaubten diese Tatsache darauf zurückführen zu können, daß während des Liegens eine Anreicherung des gasförmigen Endproduktes, das aus dem Innern des festen Kristalles nicht habe entweichen können, eingetreten sei. Bei der Auflösung des Salzes findet dann sofortige Entwicklung des angesammelten Gases statt.

Das gleiche muß in erhöhtem Maße für die radioaktiven Mineralien gelten. Auch hier muß im Laufe der langen Zeiten eine viel größere Anreicherung des Endproduktes stattgefunden haben. Da sich nun in sämtlichen untersuchten radioaktiven Gesteinen stets Einschlüsse von Helium hatten nachweisen lassen, so war es nicht unwahrscheinlich, daß in diesem Grundstoffe das letzte Glied der bei dem Atomzerfall entstehenden Elemente vorliege.

Die Vermutung Rutherford und Soddys, daß das Helium ein letztes Zerfallsprodukt radioaktiver Elemente darstelle, fand unerwartet schnell glänzende Bestätigung durch eine Untersuchung, welche Ramsay in Gemeinschaft mit Soddy[2]) durchführte. Ramsay sammelte das Gas, das sich beim Auflösen

1) Phil. Mag. **1902**, S. 582; **1903**, S. 453 u. 579.

2) Proc. Roy. Soc. **72**, S. 204, 1903; **73**, S. 346, 1904.

von alten Radiumpräparaten in Wasser bildete, und konnte in der Tat in der geringen Menge des erhaltenen Gasgemisches nach Entfernung des Wasserstoffes und Sauerstoffes eine winzige Menge eines Gases erhalten, das spektralanalytisch mit Hilfe einer sehr charakteristischen gelben Spektrallinie als Helium erkannt werden konnte. In einer zweiten Versuchsreihe wurde soviel Emanation gesammelt, als sich in der betreffenden Zeit aus den zur Verfügung stehenden Radiumpräparaten gewinnen ließ. Die Radiumemanation stellt ein chemisch inaktives, anscheinend der Reihe der Edelgase angehöriges, den Gasgesetzen gehorchendes Gas dar, das infolge seiner Unangreifbarkeit durch chemische Mittel verhältnismäßig leicht von den begleitenden Gasen wie Kohlensäure, Wasserstoff und Sauerstoff zu trennen war. Von dem Helium unterscheidet sich die Emanation in physikalischer Beziehung hauptsächlich dadurch, daß sie bei der Temperatur der flüssigen Luft verflüssigt werden kann, während das Helium hierbei noch gasförmig bleibt. In der so dargestellten reinen Emanation, von der allerdings naturgemäß nur äußerst winzige Mengen zur Untersuchung gelangten, konnte kein Helium nachgewiesen werden. Vielmehr ergab die spektralanalytische Untersuchung des Gases eine Reihe von neuen glänzenden Linien, die keinem der bekannten Elemente angehörten. Nach einigen Tagen änderte sich jedoch das Bild. Die glänzenden Linien verschwanden, und zuerst schwach, dann immer deutlicher trat die ckarakteristische gelbe Linie des Heliums bei der spektralen Untersuchung hervor. Da von vornherein die Anwesenheit jeder Spur von Helium sorgfältig ausgeschlossen war, blieb zur Erklärung der beobachteten Tatsache nur die Annahme übrig, daß die Emanation sich in Helium umgewandelt habe. Dieses überraschende Ergebnis der Untersuchungen Ramsays und Soddys ist in der Folgezeit noch von mehreren anderen namhaften Gelehrten[1]) unter strenger Vermeidung aller denkbaren Fehlerquellen bestätigt worden.

---

1) Siehe z. B. Himstedt u. Meyer, Ann. d. Phys. (4) **15**, S. 184, 1904; **17**, S. 1005, 1905.

Aber auch hiermit noch nicht genug. In einzigartig rascher Entwicklung, die um so erstaunlicher ist, als die für Untersuchungen zur Verfügung stehenden Substanzmengen nur überaus klein waren, ist es der radioaktiven Forschung gelungen, mit großer Wahrscheinlichkeit ein Zerfallsprodukt nach dem anderen aufzufinden und die Beziehungen, welche zwischen den einzelnen aktiven Stoffen bestehen, aufzuklären. Nur einige Hauptergebnisse der letzten Zeit seien hier angeführt.

Die Untersuchung einer großen Zahl radioaktiver Uranmineralien hat ergeben, daß das Verhältnis zwischen Uran- und Radiumgehalt in allen Fällen nahezu konstant ist. Man hat hieraus geschlossen, daß auch das Radium selbst ein, wenn auch verhältnismäßig beständiges, Umwandlungsprodukt darstellt, und zwar aus dem Uran selbst entsteht.[1]) Für die dem Radioblei Hofmanns[2]) und dem Polonium bzw. Radiotellur zugrundeliegenden Elemente ist mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen, daß sie durch Zerfall des Radiums gebildet werden (Radium D und F). Von den wichtigsten zurzeit bekannten radioaktiven Stoffen gibt die nachfolgende Tabelle, in welche gleichzeitig die Lebensdauern, d. h. die Zeiten, in welchen die ursprünglichen Aktivitäten auf die Hälfte ihres Wertes gesunken sind, und die von den verschiedenen Substanzen ausgesandten Strahlungsarten aufgenommen sind, eine kurze Übersicht.[3])

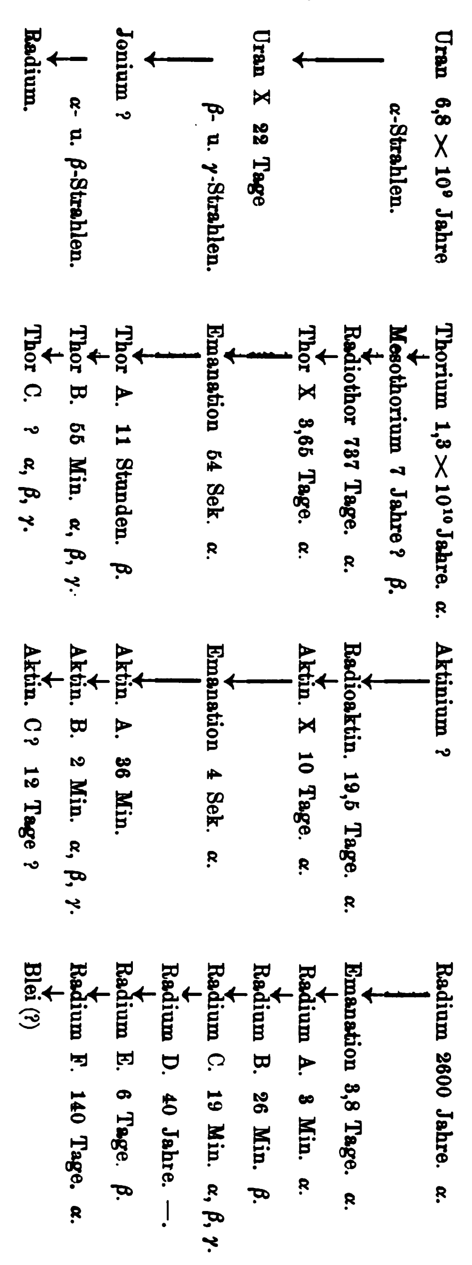
Von ganz besonderem Interesse sind die Spekulationen, die man über die Beziehungen zwischen Zerfall der radioaktiven Elemente und ihrer Strahlung aufgestellt hat. Nach der heute wohl wahrscheinlichsten Zerfallstheorie ist die Radioaktivität, wie bereits ausgeführt, bedingt durch die Umwandlung eines Teiles der Atome des in Frage stehenden Stoffes.

---

1) Inzwischen haben Boltwood, Hahn sowie Marckwald und Keetman unabhängig voneinander das Jonium als Zwischenglied zwischen Uran X und Radium aufgefunden. S. Marckwald, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, S. 1550, 1908.

2) Siehe S. 171.

3) Rutherford, Radioaktive Umwandlungen, Die Wissenschaft Bd. 21, S. 169, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1907. Marckwald, a. a. O. 1908.



In jedem Augenblick herrscht Gleichgewicht zwischen umgewandelten und noch in Umwandlung begriffenen Atomen. Die in der vorhergehenden Tabelle zusammengestellten Angaben sind so aufzufassen, daß bei dem Zerfall eines Atomes jeder Verbindung je ein Atom des nächstfolgenden Elementes und gleichzeitig ein α- bzw. β-Teilchen, welche ja nach dem früher Gesagten die Strahlung ausmachen, gebildet werden. Am häufigsten findet Abspaltung von α-Teilchen statt. Da nach dem früher angeführten die Masse der α-Teilchen der Größenordnung nach den Atomen der bekannten chemischen Elemente (etwa doppelt so groß als die eines Wasserstoffatomes) entspricht, wird man annehmen müssen, daß das Atomgewicht des bei dem Zerfall entstehenden Elementes um den Betrag eines α-Teilchens kleiner sein muß als das des ursprünglichen Grundstoffes. Betrachten wir

z. B. in der Reihe des Radiums das letzte Glied, das dem Polonium oder Radiotellur zugrunde liegende Radium F, so müssen wir dieser Substanz hiernach sicherlich noch ein verhältnismäßig hohes Atomgewicht zuschreiben. Falls daher die Reihe der Umwandlungen des Radiums ihren Abschluß erst im Helium finden sollte, so müßte ein großer Sprung in dieser Reihe angenommen werden. Zudem ist auffällig, daß bei allen radioaktiven Mineralien, also auch bei denen, welche gar kein Uran, also auch kein Radium enthalten, die Anwesenheit von Helium nachzuweisen war. Diesem Elemente scheint demnach eine allgemeinere Bedeutung zuzukommen.

Da das Verhältnis e/m (Ladung durch Masse) für die α-Partikel etwa doppelt so groß ist wie für das Wasserstoffion, ergibt sich, daß bei Annahme der gleichen Ladung von Wasserstoffion und α-Teilchen die Masse des letzteren 2 beträgt. Rutherford hat aber wahrscheinlich zu machen gesucht, daß die Ladung im Falle des α-Teilchens doppelt so groß sei wie die eines elektrolytischen Wasserstoffions, und daß dementsprechend seine Masse bezogen auf die des Wasserstoffs gleich 4, also gleich dem Atomgewicht des Heliums anzunehmen sei. Mit anderen Worten: Rutherford nimmt an, daß die α-Strahlen aus geladenen Heliumatomen bestehen, welche bei Abgabe ihrer Ladung in elementares Helium übergehen. Das Element entsteht also nach dieser Anschauung nicht als letztes Zerfallsprodukt bei der radioaktiven Umwandlung, sondern als Nebenprodukt in jedem Stadium des Zerfalles, sobald α-Strahlen auftreten. Wenn auch die Ableitungen Rutherfords zurzeit noch nicht als durchaus einwandsfrei zu bezeichnen sind, so bleibt doch zu bedenken, daß die Rutherfordsche Hypothese dem gesamten, bereits sehr umfangreichen Material der radioaktiven Forschung zurzeit am besten gerecht wird.

Noch verlockender erscheinen die Spekulationen, welche sich an das Auftreten der β-Strahlen bei den Vorgängen der Radioaktivität knüpfen lassen. Die β-Strahlen werden gebildet durch Elektronen, die, wie wir früher gesehen haben, als die Ursachen der optischen und elektrischen Schwingungen an-

zusehen sind. Der von Zeemann beobachtete Effekt der Ablenkung von Spektrallinien durch ein magnetisches Feld führt unter der Voraussetzung der Lorentzschen Elektronentheorie zu der Annahme, daß in den Atomen chemischer Elemente schwingende Elektronen vorhanden sind. Schreibt man den Elektronen materielle Eigenschaften zu, so liegt der Gedanke nahe, in ihnen die lange gesuchte Urmaterie zu erblicken, aus welcher die bekannten Grundstoffe aufgebaut sind.

Unter dieser Voraussetzung wäre demnach der Zerfall radioaktiver Elemente in der Weise aufzufassen, daß ein gewisser Teil der Atome mit explosionsartiger Heftigkeit unter Abgabe eines Heliumatoms sich zersetzen würde, während gleichzeitig die Teilchen der zugrundeliegenden Urmaterie mit einer Geschwindigkeit, welche der des Lichtes sich nähert, fortgeschleudert würden. Andererseits müßten die Atome sämtlicher chemischen Elemente aus negativ und, um der Elektroneutralität der chemischen Elemente gerecht werden zu können, auch einer entsprechenden Menge positiv geladener Teilchen bestehen. Lord Kelvin[1]) und J. J. Thomson[2]) haben in der Tat neuerdings bereits versucht, auf dieser Grundlage Modelle, welche die innere elektrische Struktur des Atomes wiedergeben sollen, zu konstruieren.

In bezug auf die Masse der negativen Elektronen müssen noch Versuche von Kaufmann[3]) erwähnt werden, welcher aus Messungen an β-Strahlen aus Radiumchlorid ableiten konnte, daß die Masse der einzelnen β-Teilchen mit der Geschwindigkeit sich ändert. Nach Theorien von Thomson, die später von anderen Forschern, z. B. Abraham, weiter ausgeführt wurden, kann eine elektrische Ladung Wirkungen ausüben, wie sie auch die Vergrößerung der Masse des betreffenden Körpers hervorrufen würde, sie kann als scheinbare Masse wirken. Durch die Versuche Kaufmanns stellte sich heraus, daß die scheinbare Masse der Elektronen nicht konstant ist,

1) Phil. Mag. März 1903, Okt. 1904, Dez. 1905.
2) ebenda Dez. 1903, März 1904.
3) Phys. Zeitschr. 4, S. 54, 1902.

sondern mit ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit um so mehr wächst, je mehr letztere sich der Lichtgeschwindigkeit nähert. Aus der Anwendung der erwähnten Theorien auf diese Erscheinungen ließ sich folgern, daß die in den Strahlen enthaltenen elektrischen Ladungen schon allein ausreichten, um Wirkungen hervorzurufen, wie sie die in den Elektronen angenommenen Massen erzeugen würden. Auf Grund dieser Versuche wäre demnach überhaupt keine Annahme von anderer als scheinbarer, also elektrischer Masse erforderlich.

Unter der Annahme, daß diese elektrischen Ladungen sich gleichmäßig über eine Kugeloberfläche verteilten, ließ sich der Radius einer solchen Kugel zu etwa 10^{-13} cm berechnen. Dagegen konnte man auf verschiedene Weisen den Radius eines chemischen Atomes zu ungefähr 10^{-8} cm schätzen, so daß sich der Radius eines Atomes zu dem eines seiner Elektronen wie 100 m zu 1 mm verhalten würde. Nimmt man an, daß ein Wasserstoffatom etwa 1000 Elektronen enthält, wie es nach den früheren Ergebnissen über das Verhältnis der Massen von Elektron und Wasserstoffatom mit einiger Wahrscheinlichkeit gefolgert werden kann, so würde nach der obigen Berechnung der den Elektronen innerhalb des Atomes zur Verfügung stehende Raum bei weitem groß genug sein, um gegenseitige Störungen der Elektronen bei ihren Schwingungen zu vermeiden.

Bezüglich der Ableitung der vorher erwähnten Zahl für den Radius eines einzelnen Atomes sei erwähnt, daß der Wert 10^{-8} cm sich als Mittel aus den verschiedenartigsten Berechnungen auf Grund der kinetischen Gastheorie, der Kapillarität sowie optische Theorien übereinstimmend ergeben hat. Jedoch kann auf diese Berechnungen hier nicht weiter eingegangen werden. Erwähnt sei nur, daß Loschmidt[1]) die Anzahl der in einem Kubikzentimeter eines Gases enthaltenen Moleküle zu 10^{21} berechnet hat.

---

1) Wien. Ber. 52, S. 395, 1865. Vgl. Hinrichsen-Mamlock, Chemische Atomistik, Enzyklop. d. mathemat. Wissensch. V., 1, 3. Heft, S. 352, absolute Größe der Atome, bearbeitet von Boltzmann.

Dreizehnte Vorlesung.

So läßt die jüngste Entwicklung der Atomistik, zumal der Ausbau der Elektronenlehre, zwei Grundfragen der Naturwissenschaft in neuem Lichte erscheinen: das Problem eines Urstoffes und die Beziehung zwischen Energetik und Materialismus.

Nachdem die Frage der Entwicklung der chemischen Elemente aus einem Urstoff in der Proutschen Hypothese greifbare Gestalt angenommen hatte, war sie, wie bereits früher hervorgehoben, nicht mehr verschwunden, wenn auch die genaueren Atomgewichtsbestimmungen die Annahme des Wasserstoffes als Ursubstanz nicht rechtfertigten. Gewichtige Stützen erhielt die Auffassung einer allmählichen Entstehung der Elemente durch die Auffindung genetischer Beziehungen, wie sie im periodischen System, ganz besonders aber auch in der spektralanalytischen Untersuchung der Gestirne zutage traten. Wie sich nämlich vornehmlich aus den Untersuchungen Lockyers[1]) ergab, ist auf denjenigen Sternen, welche nach der Kant-Laplaceschen Theorie sich noch auf der niedrigsten Stufe kosmischer Entwicklung befinden, in erster Linie Wasserstoff neben nur wenigen anderen Elementen von niedrigem Atomgewichte nachweisbar. Aber erst mit der Entdeckung der Elektronen war eine neue Erklärungsmöglichkeit geschaffen. War schon im Zeemann-Effekt die Vorstellung im Atom schwingender elektrisch geladener Teilchen unerläßlich, so konnte eine Erklärung für die Erscheinungen der Radioaktivität nur durch die Annahme gefunden werden, daß die Atome der betreffenden Elemente chemische Umwandlung erleiden, wobei teilweise Zerfall bis zu der Urmaterie eintritt.

1) S. Rudorf, Das period. System, S. 276, 1904.

Mit dieser Umwandlung chemischer Elemente ineinander war gleichzeitig der alte Traum der Alchimisten zum guten Teil Wirklichkeit geworden, und gerade auf diesem Gebiete kann man täglich noch neuer Überraschungen gewärtig sein. Hat doch Ramsay[1]) kürzlich die seltsame Beobachtung veröffentlicht, daß bei der Einwirkung der Radiumemanation auf Kupfersulfatlösung Argon, auf Wasser Neon an Stelle des Heliums entsteht, während gleichzeitig in der Kupfervitriollösung Lithium nachweisbar war. Wie wir heute bereits von einer Umwandlung von Uran über die radioaktiven Zwischenstufen hinweg zum Blei sprechen, kann vielleicht eines Tages auch das Blei in Gold übergehen. Freilich würde eine derartige Umwandlung praktisch nicht die Bedeutung besitzen, welche die Alchimisten ihr zuschrieben. Denn, wie Marckwald[2]) kürzlich in seinem vor der Deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage ausführte, würden zur Gewinnung des Goldes entweder so gewaltige Energiemengen erforderlich sein oder bei der Reaktion frei werden, daß hiergegen der Wert des Goldes vollständig zurücktreten würde. Wie berechnet worden ist, liefert nämlich bereits 1 ccm Radiumemanation beim Zerfall mehr Wärme als 3000000 ccm Knallgas, dessen Explosion doch unter sämtlichen chemischen Reaktionen die höchste Wärmeentwicklung erzeugt.

Wenn andererseits aus den früher erwähnten elektrischen Theorien folgt, daß eine elektrische Ladung die Wirkungen einer scheinbaren Masse hervorruft, und ferner die Elektronen, denen nach den Messungen Kaufmanns ausschließlich scheinbare Masse zukommt, das Atom zusammensetzen, so folgt, daß überhaupt alle Masse nur scheinbar, also elektrischer Natur ist. Damit fällt der letzte Einwand, den man gegen die Energetik als Grundlage der Naturwissenschaft[3]) erheben

---

1) S. z. B. Österreich. Chemikerztg. **11** (N. F.), S. **119**, **1908**.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, S. **1561**, **1908**.

3) Ostwald, Überwindung des wissenschaftl. Materialismus, Naturforschertag Lübeck 1895.

konnte, daß nämlich Energiezentren keinen Raum einnehmen können.[1])

Aus den bisherigen Betrachtungen geht zur Genüge hervor, daß die atomistische Hypothese in staunenswerter Anpassungsfähigkeit bisher sämtlichen Fortschritten der neueren chemischen Wissenschaft zu folgen vermocht und sich in letzter Zeit auch auf weiten Gebieten der Physik als brauchbare Führerin bewährt hat. Erkenntnistheoretisch können allerdings mancherlei Einwände gegen die Atomistik erhoben werden, so ist z. B. nicht recht zu verstehen, wie es möglich ist, daß in einer Verbindung durch die bloße Nebeneinanderlagerung der Atome deren ursprüngliche Eigenschaften vollständig verschwinden und durchaus neuen Platz machen können.

Doch darf nicht vergessen werden, daß zumal auf dem Gebiete der organischen Chemie vorderhand nicht daran zu denken ist, ohne die Atomhypothese und ihre Folgerungen und Erweiterungen, Valenzlehre, Strukturchemie und Stereochemie auszukommen. Zudem muß man sich stets vor Augen halten, daß ja im Grunde genommen in jeder chemischen Formel, die wir benutzen, bereits die ganze Atomhypothese implicite enthalten ist. Auch ist gar kein Grund vorhanden, von dieser Anschauung, die sich als Forschungsprinzip so überaus bewährt hat, abzugehen, wenn wir uns nur stets bewußt bleiben, daß wir bei Anwendung atomistischer Vorstellungen nur ein Bild gebrauchen, nur eine Analogie mit den tatsächlichen Verhältnissen zum Ausdruck bringen. Mit dieser Einschränkung aber haben wir nicht nur das Recht, sondern sogar die Pflicht, die so anschauliche und einfache atomistische Hypothese so lange als irgend angängig beizubehalten und, sobald neue Tatsachen bekannt werden, die im Rahmen der alten Auffassung ihre Erklärung nicht finden, weiter auszubauen.

Anders aber steht es, wenn wir zu dem Ausgangspunkte unserer Betrachtungen zurückkehren und die Frage zu beantworten suchen, ob die Atomistik imstande ist, als Grundlage

1) Du Bois-Reymond, Grenzen d. Naturerkennens, Leipzig bei Veit 1903, S. 26.

für eine naturwissenschaftliche Weltanschauung zu dienen. Im Materialismus wird diese Frage bejaht. Nach dieser Anschauung können alle Lebensvorgänge auf physikalisch-chemische Ursachen zurückgeführt werden.

Betrachten wir aber einmal die Anwendung der exakten Naturwissenschaft auf solche Lebenserscheinungen, die sich der physikalisch-chemischen Betrachtungsweise in besonders hohem Maße zugänglich erwiesen haben, etwas genauer, etwa die Beziehung des osmotischen Druckes zum Wachsen und Verwelken der Pflanzen. Gewiß wirkt bei den Versuchen von de Vries die Hülle des Protoplasten als halbdurchlässige Wand, der Eintritt oder Austritt des Wassers vollzieht sich nach den Gesetzen des osmotischen Druckes. Aber hier handelt es sich auch gar nicht um einen wirklichen Lebensvorgang. Die Wasseranziehung durch die Membran hindurch ist durchaus kein Kennzeichen für die lebende Zelle, sie findet ebenso auch noch bei der toten Zelle wie bei der künstlich hergestellten chemischen Niederschlagsmembran statt. Die Protoplastenhülle selbst spielt bei diesem Vorgange überhaupt keine aktive Rolle. Ein Lebensvorgang wäre das Wachstum der Pflanze. Er wäre erklärt, wenn wir imstande wären, den Grund aufzufinden, warum die Pflanze wächst. Hier aber versagt die Atomistik. „Was sich physikalisch erklären läßt, das sind Vorgänge, bei denen die betreffenden Organe absolut passiv in Mitschwingungen versetzt werden durch die von außen in sie eindringenden Bewegungsvorgänge. ... In der Aktivität — da steckt das Rätsel des Lebens.“[1])

Der Materialismus also genügt allein nicht, um uns ein vollständiges Weltbild zu liefern. Er befaßt sich nur mit der einen Hälfte der Frage. Er betrachtet die Vorgänge der Außenwelt und zieht daraus seine Schlüsse auf den Menschen und dessen Innenleben. Daß dieses Verfahren nicht zu richtigen Ergebnissen führen kann, leuchtet ohne weiteres ein.

---

1) Bunge, Lehrb. d. physiolog. Chem. 4. Aufl. S. 10, 1898. Vgl. Hinrichsen, Physikalische Chemie und naturwissenschaftliches Weltbild, Deutsche Revue, Oktober 1904.

Denn das primär Gegebene ist das Selbstbewußtsein, das bei der mechanistischen Weltanschauung durchaus an die zweite Stelle gerückt ist. Und doch bleibt auch heute noch der Fundamentalsatz des Descartes bestehen: Cogito, ergo sum. Die Vorgänge der Außenwelt werden uns durch unsere Sinnesorgane vermittelt. Wir nehmen aber erst davon Kenntnis, nachdem die Sinnesempfindungen sich in noch gänzlich unbekannter Weise in Vorstellungen umgewandelt haben und uns so zum Bewußtsein gekommen sind. Von dieser Überlegung muß daher die weitere Entwicklung ausgehen, die Psychologie muß der physikalisch-chemischen Beobachtung der Außenwelt zu Hilfe kommen. Wohl wissen wir, daß psychische und physische Vorgänge sehr nahe miteinander verknüpft sind, daß Verletzungen gewisser Gehirnteile bestimmte geistige Defekte zur Folge haben. Aber daraus läßt sich nicht schließen, daß die geistigen Vorgänge Erzeugnisse bestimmter Organe sind, sondern nur, daß ein weitgehender Parallelismus zwischen beiden besteht.

Nebenbei bemerkt wird durch diese Ausführung auch die Energetik als Weltanschauung[1]), die in neuerer Zeit die materialistische Auffassung zu verdrängen sucht, widerlegt. Sie scheitert ebenso wie der Materialismus an der Frage des Bewußtseins. Man ist sonst gezwungen, zur Erklärung geistiger Erscheinungen eine besondere psychische Energie zu Hilfe zu nehmen, welche sich grundsätzlich von allen anderen Energieformen unterscheidet. Wie Verworn[2]) mit Recht hervorhebt, könnten „in der guten Stube der Naturwissenschaft die beiden Weltbilder (des Materialismus und der Energetik) ganz wohl nebeneinander über dem Sofa hängen, ohne daß die heilige Symmetrie irgendwie gestört wäre."

Allerdings ist man in der Psychologie auch heutzutage noch nicht sehr weit gekommen, aber auch hier sind in Zukunft große Fortschritte denkbar. Denn der Gedanke, den die Naturwissenschaft des letzten Jahrhunderts der Menschheit als unverlierbaren Besitz erworben hat, ist das Gesetz der stetigen

1) Vgl. Ostwald, Naturphilosophie, Leipzig b. Veit 1902.

2) Neue Rundschau 1904, I, S. 648.

Entwicklung, derjenigen Entwicklung, welche den Fortschritt in sich trägt.

„Es hat die Zeit gegeben,“ heißt es in dem schönen Vortrage von Bunge[1]) über Vitalismus und Mechanismus, „es hat die Zeit gegeben, wo verständnislos im Urmeer umherwimmelnde Infusorien die einzigen empfindenden Wesen auf diesem Planeten waren, und es wird die Zeit kommen, wo ein Geschlecht unsere Erde beherrscht, das uns in seinen geistigen Gaben ebenso hoch überragen wird, als wir mit unserem Verstande den Infusorien überlegen sind, die als erste Bewohner unseres Planeten das Urmeer belebten. Der Fortschritt der Wissenschaft aber ist unbegrenzt.“

1) a. a. O. S. 13.

Namen-Register.

Die beigefügten Nummern geben die Seitenzahlen an.

Abegg 117, 154, 156, 157.
Abraham 187.
Arago 90.
Aristoteles 3, 8.
Arrhenius 134, 141, 148, 150, 151.
Avogadro 29 ff., 33, 34, 40, 121, 134, 137, 141.

Baeyer 104, 108, 110, 111.
Beckmann 135, 136.
Becquerel 167, 168.
Bernoulli 80.
Berthollet 19 ff., 22.
Berzelius 33 ff., 45, 46, 48, 49, 60, 61, 66, 67, 68, 69, 78, 83, 143, 144.
Biltz 136.
Biot 90, 91, 92, 93.
Blöde 33.
Blomstrand 61, 63, 114.
Bodländer 154.
Bölsche 1.
Boltwood 184.
Boltzmann 188.
Boyle 10, 11, 28, 119, 120, 121, 132.
Bredt 102.
Bruno 10.
Brühl 111.
Bunge 1, 192, 194.
Bunsen 46.
Butlerow 52.

Cahours 139.
Cavendish 12.
Clausius 146, 148.
Couper 52.
Crookes 159, 161, 173, 179.
P. Curie 176.
S. Curie 168, 169, 170 ff., 181.

Dalton 7, 23, 24 ff., 29, 33.
Daniell 156.
Danneel 129.
Davy 40, 45.
Debierne 171.
Delauney 80.
Descartes 4, 193.
Döbereiner 67, 69.
Donatello 10.
Dorn 180.
Du Bois-Reymond 191.
Dulong 34, 35, 36, 46.
Dumas 48, 66.

Ehrenfeld 8, 9.
Elster 173, 178.
Empedokles 8, 11.
Erdmann 66, 69.
Erlenmeyer 54, 58.

Faraday 47, 146, 152, 164.
E. Fischer 102.
Fittig 108, 110.
Frankland 50, 51, 52.
Fuchs 68.

Galilei 10.
Gay-Lussac 28, 29, 30, 33, 34, 46, 119, 120, 121, 132.
Geitel 173, 178.
Gerhardt 49, 50.
Gmelin 69.
Goethe 2, 9.
Goldstein 173.
Grotthus 144, 145.
Guldberg 21.

Haeckel 1.
Hahn 184.
Hamburger 126.
Hegel 2.
Helmholtz 3, 154.
Himstedt 184.
Hinrichsen 57, 59, 61, 64, 75, 103, 110, 112, 115, 188, 192.
Hisinger 41.
Hittorf 145, 159.
van't Hoff 59, 99 ff., 106, 116, 119, 127, 128, 134, 139, 150, 151.
Hofmann 171, 184.
Holborn 146.
Horstmann 111.
Humboldt 28.

Kant 2, 6, 16, 189.
Kaufmann 166, 187, 190.
Keetman 184.
Kékulé 51 ff., 58, 62.

Kelvin 187.
Kirchhoff 4.
Knövenagel 116.
König 3.
Kohlrausch 146, 147, 148.
Kopernikus 10.

Laborde 176.
Ladenburg 46.
Landolt 13 ff.
Landsberger 136.
Laplace 189.
Laurent 48.
Lavoisier 12, 13, 16.
Le Bel 99, 102.
Lecoq de Boisbaudran 72.
Leighton 112.
Lemery 11.
Liebig 45, 46, 47, 66.
Lockyer 189.
Loeb 128.
Lorentz 163, 164, 187.
Loschmidt 188.
Lüpke 152, 154, 156.

Mach 1.
Mackenzie 98.
Malus 88, 89, 90.
Mamlock 88, 188.
Marchand 67, 69.
Marckwald 74, 98, 171, 176, 177, 184, 190.
Mariotte 28, 119, 120, 121, 132.
Massart 127.
H. Mayer 172.
Mendelejeff 70 ff., 81, 82.
Meyer 184.
E. v. Meyer 18, 50.
L. Meyer 59, 70 ff., 75, 81, 85, 86.
V. Meyer 140.
Michael 112.
Mitscherlich 34, 36, 37.

Nernst 49, 156.
Newlands 70, 71.
Nilson 72.
Norlin 69.

Ostwald 1, 2, 190, 193.

Pasteur 88, 91 ff.
Petit 34, 35, 36.
Pettenkofer 66, 68 ff.
Pfeffer 130 ff.
Plücker 159, 161.
Priestley 12.
Proust 19, 21, 22, 24, 27.
Prout 66, 67, 68, 69, 79, 86, 189.
Pseudo-Basilius-Valentinus 9.
Pseudo-Geber 9.

Ramsay 74, 75, 85, 183, 190.
Raoult 137.
Rayleigh 74, 85.
Redtenbacher 66.
Reicher 151.
Richards 67, 75.
Richter 6, 7, 16 ff., 19, 21.
Röntgen 166, 167.
Roloff 117, 138, 151.
Rudorf 34, 71, 79, 189.
Runge 3.
Rutherford 179 ff.

Sachsel 64.
Sakurai 136.
Scheele 12.
Schelling 2.
Schmidt 160, 163, 165, 172.
Schönbein 2.
Soddy 177, 179, 180 ff.
Soleil 93.
Stahl 12.
Stas 66, 67, 87.
v. Steinwehr 122.
Stoney 154.
Stransky 79.
Strauß 171.
Stromeyer 68.
Strutt 175.
Svanberg 69.

Thiele 109, 110, 112, 115.
Thomson 165, 166, 187.
Traube 128.
Travers 75.

Verworn 193.
Volta 155.
de Vries 125, 128, 151, 192.

Waage 21.
Wackenroder 68.
Walker 122, 130, 132.
Weber 36.
Werner 63 ff.
Winkler 72.
Wislicenus 99.
Wöhler 33, 46, 47.
Wolff 23.
Wunderlich 116.

Zeemann 164, 186, 189.

Sachregister.

Abklingungszeiten 181.
Absolute Größe der Atome 188.
Absoluter Nullpunkt 121.
Absolute Temperatur 121.
Ätherschwingungen 159, 166, 175.
Affinität 19 ff.
Aktinium 171.
Aktivität, optische 90 ff.
Alchimie 8.
Aromatische Verbindungen 53.
Asymmetrie 92.
Asymmetrisches Kohlenstoffatom 101.
Atomgewichte 26 ff., 33 ff.
Atomgewichtseinheit 76.
Atomhypothese 7, 8, 24 ff.
Atomvolumen 85.
Atomwärme 34 ff.
Atomzerfall 179 ff.
Avogadrosche Hypothese 29 ff., 137, 141.
— — in Lösungen 133 ff., 141.

Becquerel-Strahlen 168.
Bewegungszustand 116.
Blomstrands Hypothese 61, 114.

Chemischer Garten 129.
Chemische Masse 19.
Chemische Wirkungen des Radiums 175.
— — der Emanation 190.

Dampfdichte 30, 139 ff.
Dampfdruckerniedrigung 134.
Dampfspannung 134.
Daniells Element 156.
Diffusion 118.
Dissoziation, thermische 113, 140.
— elektrolytische 117, 118 ff., 149.
Dissoziationsgrad 148.
Doppelbindung 104.
Doppelbrechung 89.
Dualistische Theorie 41 ff.
Durchdringungsvermögen der Röntgenstrahlen 166.
— der α-, β- und γ-Strahlen 172 ff.

Edelgase 74.
Elektrizitätslehre 158.
Elektroaffinität 154, 155.
Elektrochemischer Charakter der Elemente 83.
Elektrochemische Theorie 41 ff.
Elektrolyse 41, 117, 143.
Elektrolyte 143.
Elektronen 154, 158 ff.
Emanation 180, 183, 190.
Energetik 189 ff.
Energieinhalt 113.
Entstehung der Elemente 66, 86, 187.
Erfahrung 4.
Erkenntnistheorie 3, 191.

Faradaysches Gesetz 152.

Gasdichte 29.
Gasgesetze 119.
— in Lösungen 132.
Gaskonstante 122, 132.
Gasreaktionen 28.
Gefrierpunktserniedrigung 136 ff.
Gelöste Stoffe 118 ff.
Geometrische Isometrie 109.
Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen 163.
Gewichtsverhältnisse, konstante 7, 17 ff.
— multiple 7, 22, 24.

Haftintensität 155.
Halbdurchlässige Wand 123 ff.
Helium 75, 182.
Hemiëdrie 91.

Ionen, freie 146 ff.
Ionentheorie 117, 118 ff., 143 ff.
Ionenwanderung 144.
Ionisation der Luft 165, 172.
Induzierte Radioaktivität 181.
Isomerie 47, 52, 53.
—, geometrische 109.
—, optische 88.
Isomorphismus 34, 36, 37.

Kanalstrahlen 173.
Kathodenstrahlen 159 ff.
Kerntheorie 48.
Koordinationszahl 63.
Konstitutionsformeln 52.
Kontravalenzen 157.

Ladung der Elektronen 165, 166.
— der Ionen 153.
— der Kathodenstrahlen 163.
Lebensdauer der Radioelemente 181, 185.

Leitfähigkeit 146 ff.
Lichtäther 159.
Logik 3.
Lösungen 118 ff.

Magnetische Ablenkung der α-, β- und γ-Strahlen 172.
— — der Kathodenstrahlen 161.
Masse der Elektronen 166, 187, 190.
— — der Kathodenstrahlen 163.
Materialismus 189 ff.
Metamerie 48.
Molekulargewicht, aus der Dampfdichte 30, 139 ff.
— gelöster Stoffe 135 ff.
Molekularrefraktion 111.
Molekularvolumen 111.
Molekülverbindungen 54, 62 ff., 157.
Motostereochemie 116.

Naturgesetz 4, 5.
Naturphilosophie 1, 2.
Niederschlagsmembran 128.
Nomenklatur 38 ff.
Normalvalenzen 157.

Optik 158.
Optische Aktivität 90.
— Isomerie 88.
Osmotischer Druck 117, 118 ff., 138.

Partialvalenzen 109.
Pechblende 170, 171.
Periodisches System 65, 66 ff.
Perpetuum mobile (Strutt) 175.
Phlogistontheorie 12.
Phosphoreszenz 167, 172.
Physiologie 98.
Physiologische Wirkungen des osmotischen Druckes 125.
— — des Radiums 177.
Polarisation des Lichtes 188.
Polonium 171.
Polymerie 48.
Proutsche Hypothese 66.
Psychische Energie 192.

Radikaltheorie 46.
Radioaktivität 168, 169, 170 ff.
Radioblei 171, 184.
Radiographie 174.
Radiotellur 171, 176, 184.
Radium 171 ff.
Räumliche Lagerung 99.
Raumverhältnisse bei Gasreaktionen 28.

Renaissance 9.
Röntgenstrahlen 166, 167.

Sättigungsvermögen 50, 59.
Säuren, Theorie der mehrbasischen 45.
Sauerstoffeinheit der Atomgewichte 33.
Scheinbare Masse 187, 190.
Schmelzpunktserniedrigung 136.
Selbstbewußtsein 4, 193.
Selbstbindung des Kohlenstoffs 83.
Siedepunktserhöhung 135.
Spaltung optisch aktiver Verbindungen 92.
Spannungsreihe 42 ff.
Spannungstheorie 104.
Spezifisches Volumen 85.
Spezifische Wärme 34.
Stereochemie 88 ff.
Stöchiometrie 18.
Strukturchemie 52.
Substitutionswert 59.

Tetraëdertheorie 100.
Thorium 172, 179 ff.
Triadenregel 67.
Turgorkraft 125.
Typentheorie 48, 49.

Umwandlung der Elemente 8, 190.
— — Radioelemente 179 ff., 185.
Ungesättigte Verbindungen 103 ff.
Unitäre Anschauung 49.
Unzerstörbarkeit des Stoffes 13 ff.
Uranpecherz 170, 171.
Uranstrahlen 168.
Urelement 66.
Urmaterie 8, 66, 86, 187, 189.

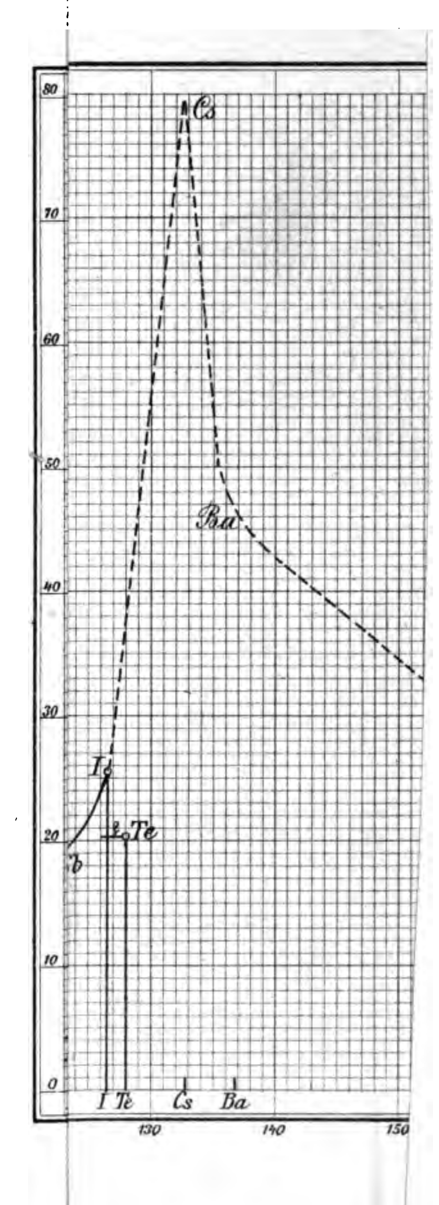
Valenz 50 ff., 156.
— und periodisches System 82.
Verbindungen, Theorie der — (Berzelius) 41.
Verbrennungstheorie 12, 13.

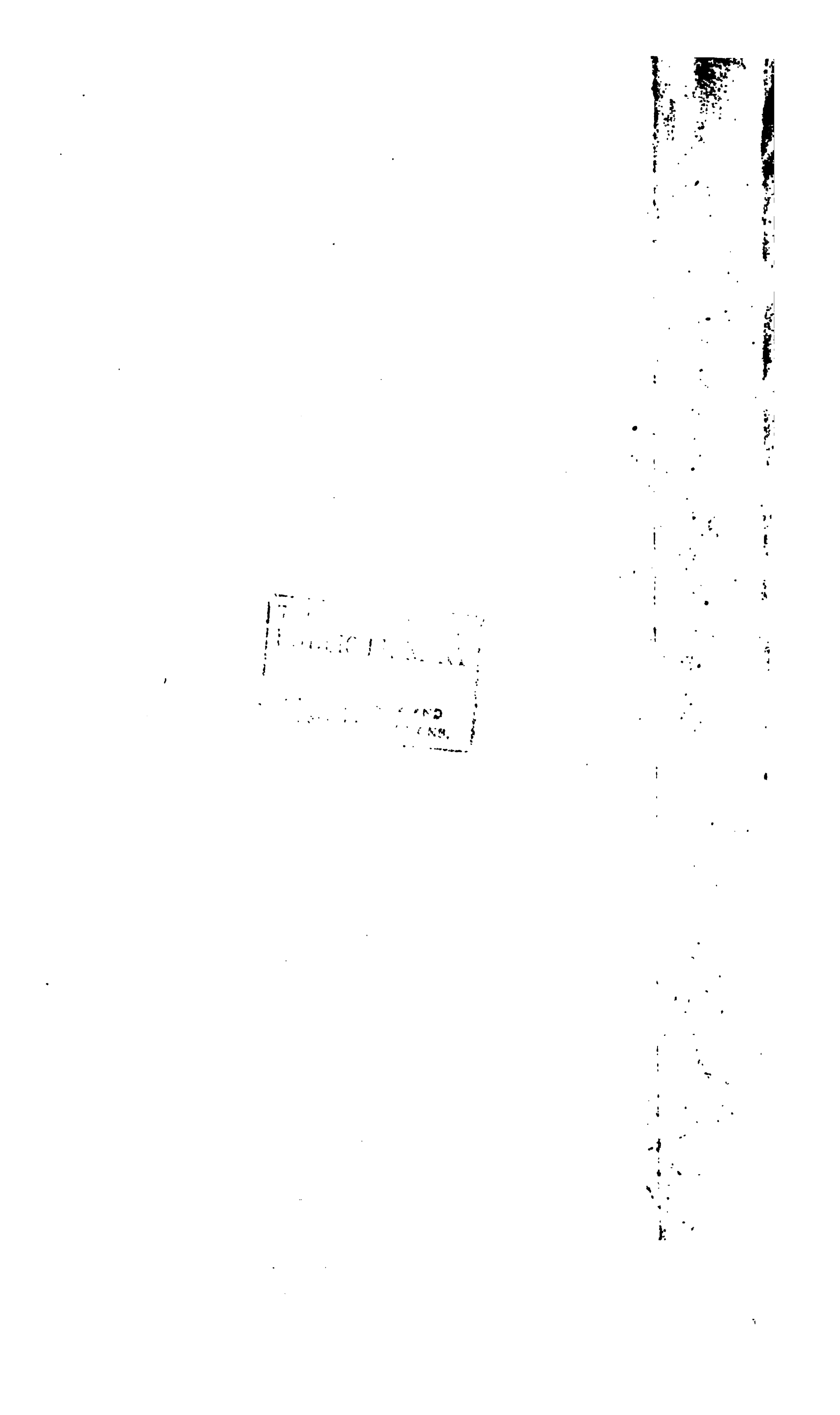
Wärmelehre 158.
Wärmewirkungen des Radiums 176.
— der Radiumemanation 190.
Wellenlänge 159.
Wertigkeit 50 ff.

X-Strahlen 166, 167.

Zeeman-Effekt 164, 186, 189.
Zersetzungsspannung 155.
Zustandsgleichung 122.

148a





Verlag von B. G. Teubner in Leipzig und Berlin.

STEREOCHEMIE

DIE LEHRE VON DER RÄUMLICHEN ANORDNUNG DER ATOME IM MOLEKÜL

VON

Dr. L. MAMLOCK

BERLIN

MIT 58 FIGUREN IM TEXT

[VI u. 152 S.] gr. 8. 1907. In Leinwand geb. n. ℳ 5.—

Die Betrachtungen über die räumliche Anordnung der Atome im Molekül erstrecken sich bekanntlich in erster Linie auf die Verbindungen des Kohlenstoffs und haben hier durch die Fülle der Erscheinungen, die sich nur mit ihrer Hilfe erklären lassen, längst eine fundamentale Bedeutung erlangt. Demgemäß nimmt auch den weitaus größten Teil des vorliegenden kurzgefaßten Buches die Stereochemie des Kohlenstoffs ein. Daran schließen sich die übrigen Elemente, die in stereochemischer Hinsicht bis jetzt in Betracht kommen, besonders der Stickstoff, ferner Schwefel, Selen, Zinn und die anorganischen Salze.

Nach Darlegung der stereochemischen Grundvorstellung einer tetraedrischen Gruppierung bei Kohlenstoffverbindungen sind in je einem Hauptteil die mittels dieser Annahme aufgeklärten Erscheinungen behandelt: die optische Aktivität und Isomerie, die geometrische Isomerie und die Bildungs-, Stabilitäts- und Isomerie-Verhältnisse bei ringförmigen Kohlenstoffverbindungen. Im Zusammenhange hiermit sind die Methoden zur Gewinnung optisch aktiver Körper (durch Spaltung oder durch Synthese), ihre gegenseitigen Umlagerungen, die aus der Tetraedertheorie abgeleiteten Regeln über die Anzahl von Verbindungen einer und derselben atomistischen Zusammensetzung, die Ermittlung der räumlichen Atomgruppierung und die Gesetze der optischen Drehung darstellt.

Inhalt.

Die Stereochemie des Kohlenstoffs. I. Teil: Die optische Isomerie. II. Teil: Die geometrische Isomerie. III. Teil: Die Stereochemie ringförmiger Kohlenstoffverbindungen. — Die Stereochemie des Stickstoffs. — Das asymmetrische Schwefel-, Selen- und Zinnatom. — Die Stereochemie anorganischer Verbindungen. — Autorenregister. — Sachregister.

Verlag von B. G. Teubner in Leipzig und Berlin.

GLEICHGEWICHTE DER STEREOMEREN

VON

W. MEYERHOFFER

weil. Prof. Dr.

Mit einem Begleitwort von Prof. Dr. **J. H. van 't Hoff.**

Mit 28 Figuren im Text. [IV u. 71 S.] gr. 8. 1906. Geh. n. ℳ 2.40.

Im vorliegenden Buch werden die Prinzipien der Gleichgewichts- oder Phasenlehre auf die räumlichen Isomeren angewandt. Da eine jede Racemverbindung auch aufgefaßt werden kann als ein Doppelsatz, bestehend aus den beiden aktiven Komponenten, so gewähren die Grundsätze der bereits sehr entwickelten Doppelsatzlehre eine reiche Ausbeute auf diesem Gebiete. Insbesondere gewinnt man ein übersichtliches Bild von gewissen, den organischen Chemiker interessierenden Fragen, wie Spaltung von Racemkörpern und Diagnose eines Inaktivums. Daran schließen sich auch andere Probleme, wie die über den Zustand der Stereomeren in Lösungen und Schmelzen. Eine Reihe von Figuren sucht die Darlegungen verständlicher zu machen. Das Buch bildet gewissermaßen eine Ergänzung zu jeder Stereochemie, da in denselben jene Fragen bisher nur stiefmütterlich behandelt worden sind. Gleichzeitig wird es aber auch für alle von Interesse sein, die sich mit der Phasenlehre beschäftigen.

Inhalt.

I. Gleichgewicht und Stabilität.
II. Die räumliche Darstellung der Gleichgewichte anhydrischer Stereomeren und ihre drei Projektionen. 1. Die Kurve der *pt*-Fläche. 2. Die Kurve der $(d+l)$ *p*-Fläche. 3. Die Kurve der $(d+l)$ *t*-Fläche.
III. Der Zustand der Stereomeren in flüssigen Phasen. 1. Flüssige Stereomeren. Existieren Racemkörper in flüssigem Zustande? Siedepunkte von Stereomeren. 2. Lösungen von Stereomeren. Gefrierpunkte.
IV. Löslichkeit kristallwasserfreier Stereomeren.
V. Umwandlungserscheinungen bei kristallwasserhaltigen Stereomeren. 1. Methoden zur Bestimmung der Racematbildungstemperaturen. 2. Räumliche und graphische Darstellung der Löslichkeitsergebnisse. 3. Liste der untersuchten Racematbildungstemperaturen.
VI. Gleichgewichte bei mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
VII. Methoden zur Spaltung von Racematen. 1. Spaltung ohne chemische Änderung. 2. Spaltung durch chemische Änderung.
VIII. Diagnostik eines Inaktivums. 1. Schmelzpunkte. 2. Dichte. 3. Löslichkeit und Aktivität. 4. Thermochemische Methoden. 5. Brunis Methode der Kryohydrate. 6. Tensionen.









